



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
AREA DE ESTUDIOS PARA GRADUANDOS  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE PROCESOS



**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE A TRAVÉS  
DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE (W/O)**

Autor: Ing. Maritnela Gómez  
Tutor: Prof. Juan C. Pereira. Dr.

Bárbula, Junio de 2017



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
AREA DE ESTUDIOS PARA GRADUANDOS  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE PROCESOS



**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE A TRAVÉS  
DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE (W/O)**

Autor: Ing. Maritnela Gómez

Trabajo de Grado presentado ante el área de Estudios  
de Postgrados de la Universidad de Carabobo para  
optar al título de Magister en Ingeniería de Procesos

Bárbula, Junio de 2017

---

---

<b>RESUMEN</b> .....	i
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	ii
<b>CAPÍTULO 1: EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN</b> .....	1
1.1 Planteamiento del problema.....	1
1.2 Formulación del problema.....	2
1.3 Objetivos de la investigación.....	3
1.3.1 Objetivo general.....	3
1.3.2 Objetivos específicos.....	4
1.4 Justificación.....	4
1.5 Limitaciones.....	5
1.6 Alcance.....	5
<b>CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO</b> .....	7
2.1 Antecedentes.....	7
2.2 Bases teóricas.....	11
2.2.1 Surfactante: Tensoactivo.....	11
2.2.2 Clasificación de los surfactantes.....	12
2.2.2.1 Surfactantes aniónicos.....	12
2.2.2.2 Surfactantes no iónicos.....	12
2.2.2.3 Surfactantes catiónicos.....	13
2.2.2.4 Otros surfactantes.....	13
2.2.3 Propiedades de los surfactantes.....	13
2.2.4 Estructuras de asociación y empaquetamiento.....	14
2.2.4.1 Cristal líquido.....	15
2.2.4.2 Clasificación de las fases de los cristales líquidos.....	16
2.2.4.3 Birrefringencia en cristales líquidos.....	17
2.2.4.4 Propiedades ópticas de los cristales líquidos.....	18
2.2.5 Emulsiones.....	20
2.2.5.1 Tipos de emulsiones.....	21
2.2.5.2 Formación de nanoemulsiones.....	23

2.2.5.2.1 Métodos de dispersión o alta energía.....	23
2.2.5.2.2 Métodos de baja energía.....	23
2.2.5.2.3 Temperatura de inversión de fases (PIT).....	23
2.2.5.2.4 Método de inversión de fases (EIP).....	24
2.2.5.2.5 Emulsión espontánea.....	24
2.2.5.2.5.1 Mecanismo de Emulsión espontánea.....	25
2.2.5.3 Nanopartículas de sílice mesoporosa.....	26
2.2.5.4 Síntesis de nanopartículas de sílice vía sol gel.....	27
2.2.5.5 Caracterización de nanopartículas sílice.....	29
2.2.5.5.1 Medición de tamaños de gota o dispersión de luz dinámica (DLS).....	30
2.2.5.5.2 Microscopía electrónica de luz polarizada.....	32
2.2.5.5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	33
2.2.5.5.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	35
 <b>CAPÍTULO 3: MARCO METODOLÓGICO.....</b>	 <b>37</b>
3.1. Tipo de estudio y de investigación.....	37
3.2. Diseño de la investigación.....	37
3.2.1 Metodología experimental.....	38
3.2.1.1 Seleccionar los surfactantes apropiados de acuerdo al proceso de dispersión para formar emulsiones agua en aceite (w/o).....	38
3.2.1.2 Formular sistemas surfactante-agua-aceite ideales para el desempeño del proceso de emulsión espontánea.....	40
3.2.1.3 Estudiar la presencia de cristales líquidos en la mezcla de surfactantes formulados.....	42
3.2.1.4 Sintetizar nanopartículas de sílice a través del método sol gel.....	45
3.2.1.4.1 Condiciones de reacción.....	45
3.2.1.4.2 Montaje experimental y protocolo.....	45

---

---

3.2.1.4.3 Protocolo post-síntesis.....	46
3.2.1.5 Caracterizar nanopartículas de sílice empleando técnicas instrumentales.....	48
3.2.1.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	48
3.2.1.5.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	49
3.3 Población y muestra.....	49
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES.....</b>	<b>50</b>
4.1 Seleccionar los surfactantes apropiados de acuerdo al proceso de dispersión para formar emulsiones agua en aceite (w/o).....	50
4.2 Formular sistemas surfactante-agua-aceite ideales para el desempeño del proceso de emulsión espontánea.....	53
4.3 Estudiar la presencia de cristales líquidos en la mezcla de surfactantes formulados.....	58
4.4 Sintetizar nanopartículas de sílice a través del método sol gel.....	60
4.5 Caracterizar nanopartículas de sílice empleando técnicas instrumentales.....	65
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>68</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....</b>	<b>69</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>73</b>

**FIGURAS POR CAPÍTULOS**

Figura 2.1 Representación de una molécula de surfactante.....	11
Figura 2.2 Fenómenos de adsorción y asociación y relación con la tensión superficial.....	14
Figura 2.3 Micela y otras estructuras de auto asociación de moléculas surfactantes, estructuras producidas por la asociación de surfactantes.....	15
Figura 2.4 Secuencia del proceso de auto agregación de las moléculas de surfactante con el aumento de la concentración.....	16
Figura 2.5 Bordes birrefringentes de gotitas de una emulsión.....	18
Figura 2.6 Cruces de extinción de cristales líquidos uniáxicos: (a) positivos, (b) negativos.....	19
Figura 2.7 Cristales líquidos de la fase laminar, (a) textura mosaico, (b) líneas oleosas. (c) textura en terrazas.....	19
Figura 2.8 Cristales líquidos de la fase hexagonal (a) textura con forma de abanico, (b) textura angulas, (c) no geométrica simple. (d) no geométrica estriada.....	20
Figura 2.9 Diferentes tipos de emulsiones.....	21
Figura 2.10 Mecanismo de emulsión por inversión de fases.....	24
Figura 2.11 Fases para la preparación de nanopartículas de sílice mesoporosa.....	29
Figura 2.12 Movimiento de las partículas dentro de un líquido.....	30
Figura 2.13 Distribución de nanopartícula. Mezcla que contiene igual número de partículas esféricas de 5 y 50 nm.....	31
Figura 2.14 Partes de un microscopio de luz polarizada.....	33
Figura 2.15 Microscopio electrónico de barrido.....	34
Figura 2.16 a) Fotografía del TEM del centro atómico bariloche y b) esquema básico de un TEM.....	36
Figura 3.17 Procedimiento para la selección de los surfactantes apropiados de acuerdo al proceso de dispersión para formar emulsiones agua en aceite (w/o).....	39
Figura 3.18 Microscopio óptico digital. Ubicado en el laboratorio de petróleo, hidrocarburos y derivados (PHD). Departamento de Química de la Universidad de Carabobo.....	41
Figura 3.19 Analizador de tamaño de partícula o tamaño de gota por difracción de luz dinámica. Equipo zetasizer nano modelo: ZS90 marca: malvern.	

Disponible en las instalaciones de Intequin.....	41
Figura 3.20 Ventana principal del programa zeta sizer para introducir los datos de los sistemas a medir y resultado final de una corrida de una medición completa arrojado por el sistema.....	42
Figura 3.21 Microscopio óptico conectado al computador para obtener la imagen digital. Ubicado en el laboratorio de instrumentación, materiales, caracterización y óptica. FACYT – Física. Universidad de Carabobo.....	43
Figura 3.22 Montaje experimental: Síntesis de reacción sol- gel: asistido por una emulsión agua en aceite (w/o) sistema Do, utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. En agitación continua durante 6 horas y manteniendo la temperatura a 40°C.....	46
Figura 3.23 Producto final de la síntesis de reacción sol- gel: asistido por una emulsión agua en aceite (w/o) sistema Do, utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. El producto final presenta un aspecto viscoso.....	46
Figura 3.24 Producto final de la síntesis de reacción sol- gel asistido por una emulsión agua en aceite (w/o) sistema Do, sometido a un proceso de evaporación a 50°C durante 6 horas.....	47
Figura 3.25 Nanopartículas de sílice calcinadas: producto final de la síntesis de reacción sol- gel asistido por una emulsión agua en aceite (w/o) sistema Do, sometido a calcinación en una mufla a 600°C durante 3 horas con una tasa promedio de aumento de temperatura de 10 °C/min.....	47
Figura 4.26 Sistema de emulsiones agua en aceite (w/o) formuladas para la síntesis de nanopartículas de sílice a través del proceso de reacción sol-gel. Sistemas clasificados como emulsiones buenas.....	51
Figura 4.27 Distribución de tamaños de gota para el sistema formulado: emulsión agua en aceite (w/o) B1OH. Mediante un analizador de tamaño de partícula por difracción de luz dinámica en un equipo zetasizer nano modelo: zs90 marca: malvern.....	52
Figura 4.28 Distribución de tamaños de gota para los sistemas formulados: emulsión agua en aceite (w/o) E2OH, Eo2, Eo1, D2 y Do. Mediante un analizador de tamaño de partícula por difracción de luz dinámica en un equipo zetasizer nano	

modelo: zs90 marca: malver.....	53
Figura 4.29 Secuencia de eventos durante un experimento de emulsión espontánea donde una gota de aceite (emulsión formulada) se pone en contacto con una gota de agua sobre un porta objetos, observados en un microscopio óptico digital. Sistema B1OH.....	54
Figura 4.30 Secuencia de eventos durante un experimento de emulsión espontánea donde una gota de aceite (emulsión formulada) se pone en contacto con una gota de agua sobre un porta objetos, observados en un microscopio óptico digital. Sistema E2OH.....	55
Figura 4.31 Secuencia de eventos durante un experimento de emulsión espontánea donde una gota de aceite (emulsión formulada) se pone en contacto con una gota de agua sobre un porta objetos, observados en un microscopio óptico digital. Sistema Eo1.....	56
Figura 4.32 Secuencia de eventos durante un experimento de emulsión espontánea donde una gota de aceite (emulsión formulada) se pone en contacto con una gota de agua sobre un porta objetos, observados en un microscopio óptico digital. Sistema Eo2.....	56
Figura 4.33 Secuencia de eventos durante un experimento de emulsión espontánea donde una gota de aceite (emulsión formulada) se pone en contacto con una gota de agua sobre un porta objetos, observados en un microscopio óptico digital. Sistema D2.....	57
Figura 4.34 Secuencia de eventos durante un experimento de emulsión espontánea donde una gota de aceite (emulsión formulada) se pone en contacto con una gota de agua sobre un porta objetos, observados en un microscopio óptico digital. Sistema Do.....	57
Figura 4.35 Micrografías de cristales líquidos de las emulsiones agua en aceite (w/o) para el sistema B1OH. Observación microscópica de una gota de la emulsión sobre un porta objeto con luz polarizada y una magnificación de 400X.....	58
Figura 4.36 Micrografías de cristales líquidos de las emulsiones agua en aceite (w/o) para el sistema E2OH. Observación microscópica de una gota de la emulsión sobre un porta objeto con luz polarizada y una magnificación de 400X.....	59

Figura 4.37 Micrografías de cristales líquidos de las emulsiones agua en aceite (w/o) para el sistema Eo1. Observación microscópica de una gota de la emulsión sobre un porta objeto con luz polarizada y una magnificación de 400X.....	59
Figura 4.38 Micrografías de cristales líquidos de las emulsiones agua en aceite (w/o) para el sistema Eo2. Observación microscópica de una gota de la emulsión sobre un porta objeto con luz polarizada y una magnificación de 400X.....	59
Figura 4.39 Micrografías de cristales líquidos de las emulsiones agua en aceite (w/o) para el sistema D2. Observación microscópica de una gota de la emulsión sobre un porta objeto con luz polarizada y una magnificación de 400X.....	60
Figura 4.40 Micrografías de cristales líquidos de las emulsiones agua en aceite (w/o) para el sistema Do. Observación microscópica de una gota de la emulsión sobre un porta objeto con luz polarizada y una magnificación de 400X.....	60
Figura 4.41 Esquema de síntesis de reacción sol- gel, usando una emulsión agua en aceite (w/o) como estructura de soporte o molde para la agregación de las nanopartículas; dicha reacción ocurre en el medio acuoso (en el interior de una gota de agua) por lo que su tamaño se controlará por el tamaño de la gota de agua.....	61
Figura 4.42 Reacción de hidrolisis.....	62
Figura 4.43 Reacción de condensación.....	62
Figura 4.44 Producto final de la síntesis de reacción sol- gel: asistido por una emulsión agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. Sistema BIOH.....	64
Figura 4.45 Producto final de la síntesis de reacción sol- gel: asistido por una emulsión agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. Sistema E2OH.....	64
Figura 4.46 Producto final de la síntesis de reacción sol- gel: asistido por una emulsión agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. Sistema Eo2.....	64
Figura 4.47 Micrografía de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM) de nanopartículas de sílice, sintetizadas por el método sol gel, y asistidas por emulsiones agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor,	

en medio básico. Sistema BIOH.....	65
Figura 4.48 Micrografía de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM) de nanopartículas de sílice, sintetizadas por el método sol gel, y asistidas por emulsiones agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. Sistema E2OH.....	66
Figura 4.49 Micrografía de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM) de nanopartículas de sílice, sintetizadas por el método sol gel, y asistidas por emulsiones agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. Sistema Eo2.....	66
Figura 4.50 Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM) de nanopartículas de sílice, sintetizadas por el método sol gel, y asistidas por emulsiones agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. Sistema B1OH.....	67
Figura 4.51 Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM) de nanopartículas de sílice, sintetizadas por el método sol gel, y asistidas por emulsiones agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. Sistema E2OH.....	67
Figura 4.52 Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM) de nanopartículas de sílice, sintetizadas por el método sol gel, y asistidas por emulsiones agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. Sistema Eo2.....	67

**TABLAS POR CAPÍTULOS**

Tabla 4.1 Formulaciones óptimas: emulsiones agua en aceite (w/o).....50  
Tabla 4.2 Formulaciones óptimas para la síntesis de nanopartículas de sílice.....61

## **AGRADECIMIENTOS**

A lo largo de la vida, he aprendido que es imposible hacer realidad nuestros éxitos si no se cuentan con personas valiosas que faciliten el camino, es por eso que hoy quiero agradecer:

A Dios Todopoderoso, por colmarme de tantas bendiciones.

A mis padres, por su apoyo y comprensión para cumplir esta meta.

A mi esposo por su apoyo incondicional.

A la Ilustre Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería y a todo su personal que han contribuido de una forma u otra al desarrollo y fortalecimiento de mis conocimientos.

Al profesor Juan Carlos Pereira, por su labor de tutoría y por haberme brindado la oportunidad y confianza depositada en mí, para llevar a cabo esta investigación. A su familia por su comprensión y colaboración.

A la Ing. Luz Rattia por su apoyo en el desarrollo de la investigación.

A todos los miembros del Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados (PHD) de la Universidad de Carabobo, Facultad de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química, por darme la oportunidad para desarrollar y llevar a buen término esta investigación.

A la empresa AGROMARKETING, C.A. por haber depositado en mí la confianza para llevar a cabo la investigación y por su aporte financiero.

***Gracias totales.....***

*“La ciencia como algo existente y completo  
es la cosa más objetiva que puede conocer  
el hombre, pero la ciencia en su hacerse, la ciencia  
como un fin que debe ser perseguido, es algo subjetivo y  
condicionado psicológicamente como cualquier  
otro aspecto del esfuerzo humano”  
Albert Einstein...*

**RESUMEN**

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE**

**A TRAVÉS DE EMULSIONES AGUA EN ACEITE (W/O)**

Autor: Ing. Maritnela Gómez Jiménez

Tutor: Prof. Juan Carlos Pereira, Dr.

Fecha: Bárbula junio de 2017

Las nanopartículas de sílice mesoporosa han llamado la atención de la comunidad científica, debido a sus excepcionales propiedades fisicoquímicas como son su resistencia mecánica, estabilidad química, biocompatibilidad y versatilidad sintética. Estas nanopartículas están constituidas por una matriz de sílice y se caracterizan por la presencia de diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm. En el campo de la agroindustria nació el interés de crear un sistema de aporte para proporcionar micronutrientes a los puntos de crecimiento de las plantas, y que la entrega de estos nutrientes; sea una fuente de fortalecimiento y crecimiento en la nutrición vegetal, mejorando la calidad y rendimiento. De esta manera, el propósito de esta investigación es sintetizar nanopartículas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) a través de emulsiones agua en aceite (w/o), analizar la influencia de los distintos parámetros y condiciones de síntesis, las cuales permiten el control racional del tamaño y morfología de las partículas y así, proporcionar los medios para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación específica. Siempre a la vanguardia en productos que conserven nuestro medio ambiente.

La metodología empleada fue a través del proceso de reacción sol gel, usando emulsiones agua en aceite (w/o) como una estructura de molde o soporte para la agregación de las partículas, lo que refleja la forma, tamaño, y distribución de tamaño de partículas. Para ello, formulamos un sistema de emulsiones agua en aceite (w/o) con tamaños de gotas muy pequeños en los cuales se realizó la síntesis de las nanopartículas de sílice. La síntesis de reacción se llevó a cabo en una emulsión agua en aceite (w/o), donde la fase externa era aceite y la fase dispersa agua. La reacción ocurrió en el medio acuoso (en el interior de una gota de agua), por lo que su tamaño fue controlado por el tamaño de la gota de agua (fase dispersa de la emulsión). El tamaño de la gota influyó en la estabilidad de la emulsión, en el tamaño y morfología de la nanopartícula sintetizada y del proceso de preparación. Se obtuvieron emulsiones agua en aceite (w/o) con tamaños de gota menores a 10 nm, un producto termodinámicamente estable y de mejor presentación que los ofrecidos por las industrias actualmente. Además, se encontraron cristales líquidos y se validó el fenómeno de emulsión espontánea para cada uno de los sistemas y con el proceso de reacción sol gel usando una mezcla de surfactantes aniónico y no iónico es posible controlar el tamaño y la morfología de las nanopartículas de sílice.

**Palabras claves:** nanoemulsiones, nanopartículas, surfactantes, emulsión espontánea, cristales líquidos, síntesis de nanopartículas de sílice.

# **SYNTHESIS OF SILICA NANOPARTICLES THROUGH WATER IN OIL EMULSIONS (W/O)**

Author: B. Eng. Maritnela Gómez Jiménez

Research mentor: Professor Juan Carlos Pereira, Dr.

Date: Bárbula, june de 2017

## **ABSTRACT**

Mesoporous silica nanoparticles have attracted the attention of the scientific community due to their exceptional physicochemical properties such as their mechanical resistance, chemical stability, biocompatibility and synthetic versatility. These nanoparticles consist of a silica matrix and are characterized by the presence of diameters between 2 and 50 nm. In the field of agro-industry was born the interest of creating a system of contribution to provide micronutrients to the growth points of plants, and that the delivery of these nutrients; be a source of strengthening and growth in plant nutrition, improving quality and yield. In this way, the purpose of this research is to synthesize silica (SiO<sub>2</sub>) nanoparticles through water-in-oil emulsions (w/o), to analyze the influence of different parameters and synthesis conditions, which allow rational size control and morphology of the particles and thus provide the means for adapting the properties of the materials to a specific application. Always at the forefront in products that preserve our environment.

The methodology used was through the sol gel reaction process, using water-in-oil emulsions (w/o) as a mold structure or support for aggregation of the particles, reflecting the shape, size, and size distribution of particles. To do this, we formulated a system of water-in-oil (w/o) emulsions with very small droplet sizes in which the synthesis of the silica nanoparticles was performed. The reaction synthesis was carried out in a water-in-oil (w/o) emulsion, where the outer phase was oil and the phase dispersed water. The reaction occurred in the aqueous medium (inside a drop of water), so its size was controlled by the size of the drop of water (dispersed phase of the emulsion). The size of the droplet influenced the stability of the emulsion, the size and morphology of the synthesized nanoparticle and the preparation process. Water-in-oil emulsions (w/o) were obtained with droplet sizes less than 10 nm, a thermodynamically stable and better-featured product than those currently offered by the industries. In addition, liquid crystals were found and the phenomenon of spontaneous emulsification was validated for each of the systems and with the sol gel reaction process using a mixture of anionic and nonionic surfactants it is possible to control the size and morphology of the silica nanoparticles.

**Keywords:** nanoemulsions, nanoparticles, surfactants, spontaneous emulsification, liquid crystals, silica nanoparticle synthesis.

### INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas se pueden obtener a partir de diferentes materiales y en diversas formas como esferas, barras, alambres, cubos y tubos. De igual manera, es posible controlar las condiciones de reacción y el método de síntesis que permita la obtención de diversas estructuras nanométricas (poliméricas, dendrímeros, nanopartículas) y otros tipos de materiales dependiendo en gran medida de la aplicación específica para la cual se desee implementar.

Esta investigación se centra en la obtención de nanopartículas de sílice a través del proceso de reacción sol gel, usando una mezcla de surfactantes como una estructura de soporte para la agregación de las nanopartículas. Sin embargo, son pocas las investigaciones que se tienen de las nanopartículas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) sintetizadas a partir de emulsiones agua en aceite (w/o). A través del método sol gel, un método económico y relativamente fácil, varias investigaciones han logrado que con el uso de dos o más tipos de surfactantes como plantillas suaves, eran los métodos más avanzados y la explotación de este conocimiento en la preparación de materiales; ha proporcionado una variedad de métodos fiables y flexibles para controlar el tamaño de poro y otras propiedades.

El uso principal de las nanopartículas de sílice sintetizadas en esta investigación son como agente de adsorción nutrimental para las plantas (producto que libera nutrientes a los cultivos) y que a su vez libera un mineral primario rico en silicio. Su aplicación práctica a nivel agroindustrial será vía fertilización foliar, el cual trata de rociar el producto disuelto en agua directamente sobre las hojas. Gracias a su tamaño de gota nanométrico podemos lograr la penetración de los nutrientes a través de los poros de las hojas por adsorción, y así, la planta no tendrá que gastar energía para transportar los nutrientes hasta sus raíces.

Esta investigación está constituida por cuatro capítulos. El capítulo I, presenta el problema de investigación, tomando en cuenta los diversos factores que influyen para el desarrollo de la misma. De igual forma se hace énfasis en los objetivos generales y específicos planteados para la investigación. En el capítulo II se presenta el marco teórico y en el capítulo III, el marco metodológico. El capítulo IV, muestra los resultados y discusiones por objetivo cumplido. Finalmente, se presentan las conclusiones y cálculos asociados al presente trabajo de investigación.

## **CAPÍTULO 1: EL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN**

En este capítulo, daremos a conocer el potencial que tienen las nanopartículas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y sus propiedades fisicoquímicas, su interés en el área de la nanotecnología como fuente nutrimental y fortalecimiento para las plantas. Además, como la morfología de las nanopartículas pueden ser controladas a partir del método de síntesis, elección del agente tensoactivo, cantidades relativas y concentraciones de los reactivos.

### **1.1 Planteamiento del problema**

El surgimiento y progreso de la nanotecnología está ligado al desarrollo de nuevos nanomateriales que no solo se enfocan en la ciencia sino también en la tecnología. La nanotecnología ha cambiado la perspectiva funcional de los materiales empleados en la industria, ofreciendo éstos una mejor funcionalidad debido principalmente a su tamaño manométrico. Las nanopartículas se pueden obtener a partir de diferentes materiales y en diversas formas como esferas, barras, alambres, cubos y tubos. De igual manera, es posible controlar las condiciones de reacción y el método de síntesis que permita la obtención de diversas estructuras manométricas (poliméricas, dendrímeros, nanopartículas) y otros tipos de materiales dependiendo en gran medida de la aplicación específica para la cual se desee implementar. Entre estos parámetros, el control de la forma ha demostrado ser tan eficaz como el control de tamaño en afinar las propiedades y funciones de las nanoestructuras. Recientemente, varios métodos de la morfología y control de tamaño se propusieron para obtener el buen rendimiento de la nanoestructura usando mezclas de surfactantes para formar emulsiones, que han sido ampliamente utilizados para preparar nanopartículas, sintetizado con éxito nanopartículas de sílice.

Desde hace una década las nanopartículas de sílice mesoporosa han atraído la atención de la comunidad científica. Este hecho es debido a sus excepcionales propiedades fisicoquímicas como son su resistencia mecánica, estabilidad química, biocompatibilidad y versatilidad sintética. Estas nanopartículas están constituidas por una matriz de sílice y se caracterizan por la presencia de poros de un diámetro comprendido entre los 2 y 50 nm. Esta singularidad proporciona a estas nanopartículas dos dominios diferenciados: una superficie externa y otra interior en los poros. Las posibilidades que abren estas propiedades las hacen idóneas para ser utilizadas en un amplio campo de aplicaciones que van desde la biotecnología y

nanomedicina a la ciencia de los materiales. Tal y como ocurre en otras ramas mencionadas como la medicina, la nanotecnología tiene una gran cantidad de aplicaciones potenciales en la agricultura. Desde la nanoescala se puede obtener una mayor eficiencia en el uso de agroquímicos, reduciendo con esto las dosis requeridas, lo cual implica una mejora ambiental. Se están desarrollando nanosensores con aplicaciones muy interesantes; se pueden regenerar suelos dañados, tratar enfermedades de los cultivos eficientemente, degradar rápidamente moléculas complejas de pesticidas y además mejorar la asimilación de nutrientes por las plantas. Reuniendo estas diversas estrategias es viable alcanzar una producción agrícola más rentable y ecológicamente amigable. Recientemente las nanopartículas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) han demostrado formar películas en las paredes celulares, lo que proporciona a la planta mayor resistencia al estrés. Esto sugiere que se puede aprovechar la nanotecnología para mejorar la nutrición vegetal.

En el campo de la agroindustria nace el interés de crear un sistema de aporte para proporcionar micronutrientes a los puntos de crecimiento de las plantas, y que la entrega de estos nutrientes; sea una fuente de fortalecimiento y crecimiento en la nutrición vegetal, mejorando la calidad y rendimiento. Para ello, debemos garantizar un menor tamaño de la partícula que permita la penetración de los nutrientes, y así, la planta no tendrá que gastar energía para transportar los nutrientes hasta sus raíces. De esta manera, el propósito de esta investigación es sintetizar nanopartículas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) a través de emulsiones agua en aceite (w/o), analizar la influencia de los distintos parámetros y condiciones de síntesis, las cuales permiten el control racional del tamaño y morfología de las partículas y de esta manera proporciona los medios para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación específica. Siempre a la vanguardia en productos que conserven nuestro medio ambiente.

## **1.2 Formulación del problema**

El interés sobre especies de tamaño nanométrico, es una de las áreas de trabajo más importantes de la nanotecnología, fundamentalmente la gran variedad de nuevas propiedades y potenciales aplicaciones que se pueden explotar en diversos campos. La nanotecnología es la creación de materiales, dispositivos y sistemas útiles por medio de la manipulación de la materia a una escala manométrica. Un nanómetro es una billonésima parte de un metro. La nanotecnología se aplica a casi toda área imaginable, tal como la electrónica, magnética,

óptica, tecnología informática, creación de materiales, biomedicina y agricultura. Debido a su pequeño tamaño, los materiales a escala manométrica pueden interactuar fácilmente con biomoléculas localizadas tanto en la superficie como en el interior de las células. Al obtener acceso a tantas áreas del cuerpo, tienen la posibilidad de detectar enfermedades y de administrar tratamiento en formas que fueron inimaginables en el pasado.

Esta investigación se centra en la obtención de nanopartículas de sílice mesoporosas, las cuales están caracterizadas por su elevada superficie específica, su buena biocompatibilidad, su fácil obtención en múltiples tamaños y formas, así como su fácil funcionalización. Por consiguiente, son pocas las investigaciones que se tienen de las nanopartículas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) sintetizadas a partir de emulsiones agua en aceite (w/o) como una estructura de soporte para el crecimiento de partículas y la agregación de las partículas. A través de la utilización de las emulsiones en la tecnología, es posible aumentar el tamaño de partícula de algunos micrómetros y controlar la morfología de la superficie de partículas de sílice. No obstante, las microesferas de sílice porosa eran formadas por medio del uso de un precursor de sílice inorgánica con tensioactivos en dos fases diferentes bajo condiciones básicas. Sin embargo, a través del método Sol gel, un método económico y relativamente fácil, varias investigaciones han logrado que con el uso de dos o más tipos de surfactantes como plantillas suaves, eran los métodos más avanzados y la explotación de este conocimiento en la preparación de materiales; ha proporcionado una variedad de métodos fiables y flexibles para controlar el tamaño de poro y otras propiedades. Además, han encontrado que la concentración de tensioactivos aniónicos o surfactante no iónico podrían dar lugar a cambios en tamaños de poro y morfología de la superficie. Para ello, en este capítulo pretendemos validar: *¿el control de la morfología y tamaño de las nanopartículas de sílice pueden ser tan eficaz como para controlar la concentración del agente surfactante y, afinar sus propiedades y condiciones de síntesis?*

### **1.3 Objetivos de la investigación**

#### **1.3.1 Objetivo general**

1. Sintetizar nanopartículas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) a través de emulsiones agua en aceite (w/o).

### **1.3.2 Objetivos específicos**

1. Seleccionar los surfactantes apropiados de acuerdo al proceso de dispersión para formar emulsiones agua en aceite (w/o).
2. Formular sistemas surfactante – agua – aceite ideales para el desempeño del proceso de emulsión espontánea.
3. Estudiar la presencia de cristales líquidos en la mezcla de surfactantes formulados.
4. Sintetizar nanopartículas de sílice a través del método sol gel
5. Caracterizar nanopartículas de sílice empleando técnicas instrumentales.

### **1.4 Justificación**

La presente investigación, es un aporte valioso para el Laboratorio de Petróleo, Hidrocarburos y Derivados de la Universidad de Carabobo, Facultad de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química, por ser la primera vez que se sintetizaran nanopartículas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), y que además, nos permitiremos en controlar el tamaño y la morfología de la nanopartícula de sílice; mediante la utilización de la síntesis sol gel usando una mezcla de surfactantes como plantilla micelar o como una estructura de soporte para el crecimiento y la agregación de las partículas. Contribuyendo de esta forma; al desarrollo y a la amplia gama de aplicaciones que tienen los surfactantes en el mundo de la nanotecnología.

Desde el punto de vista teórico la estandarización del proceso de síntesis de las nanopartículas permite ampliar la aplicabilidad a nivel industrial, ya que, se ha establecido que las propiedades están estrechamente relacionadas con la formulación y elección del agente tensoactivo y método de síntesis. Con un manejo adecuado de estas propiedades, las nanopartículas de sílice podrían tener un enorme potencial como agente de adsorción nutrimental para las plantas; las cuales podrían acceder fácilmente a los poros de las hojas, y estas a sus raíces. Esto se conoce como fertilización foliar (nutrición a través de las hojas) es una práctica común de suministrar nutrientes a las plantas a través de su follaje. La fertilización foliar se ha convertido en una práctica común e importante para los productores, porque corrige las deficiencias nutrimentales de las plantas, y favorece el buen desarrollo de los cultivos, como apoyo a la fertilización del suelo.

Desde el punto de vista metodológico, hace ya más de 10 años que se empezó a tener conocimiento de la plantilla micelar mesoporosa de los materiales. Desde entonces se han hecho grandes esfuerzos para modificar o controlar las estructuras mesoporosas dentro de un rango de (2 – 50) nm. El método sol gel es un método donde uno o varios elementos son usados en la forma de sol y/o gel con el fin de obtener un sólido homogéneo, principalmente poli-cristalino o amorfo. Éste es económico y relativamente fácil. En general, la síntesis sol gel en surfactantes con plantilla micelar supone un sutil equilibrio de cooperación termodinámica y mecanismos cinéticos. Los materiales mesoporosos se basan en la interacción entre micelas que son influenciadas por la concentración de surfactante y la condición de síntesis. La modificación de los parámetros involucrados en estas reacciones en disolución conduce a un control preciso sobre el tamaño, la morfología, la distribución y la superficie de estas nanopartículas.

### **1.5 Limitaciones**

En el desarrollo de la investigación nos podemos encontrar la limitación del factor tiempo para la culminación exitosa de las nanopartículas de sílice, ya que, se nos puede presentar el caso de: repetir pruebas o mediciones y preparar nuevas soluciones hasta conseguir el objetivo de la investigación.

### **1.6 Alcance**

Esta investigación se basa en la obtención de nanopartículas de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) a través de un proceso de reacción Sol gel y usando una mezcla de surfactantes como una estructura de soporte o plantilla micelar para el crecimiento y agregación de las partículas, lo que refleja la forma, tamaño, y distribución de tamaño de partículas. Para ello debemos formular una emulsión agua en aceite (w/o) con tamaños de gota pequeños en los cuales se desea sintetizar las nanopartículas de sílice. La síntesis se llevara a cabo en una emulsión agua en aceite, donde la fase externa es aceite y la fase dispersa es agua. La reacción se producirá en el medio acuoso (en el interior de una gota de agua), por lo que su tamaño se controlará por el tamaño de la gota de agua (fase dispersa de la emulsión). El tamaño de la gota influye en la estabilidad de la emulsión, en el tamaño y morfología de la nanopartícula sintetizada y depende del proceso de preparación. En una emulsión de tamaño de gota pequeño, se logra un producto más estable y de mejor presentación que los ofrecidos por las industrias actualmente.

Además, pretendemos validar que la variación de la concentración de los tensioactivos solubles en agua conduce al control de tamaño y que la morfología de las partículas de sílice se rige por la capacidad de solubilización de los tensioactivos durante el proceso de síntesis en el sistema de emulsión. Una de las importantes propiedades de los tensioactivos que están directamente relacionados con la formación de micelas es la solubilización.

En esta línea de investigación el uso principal de las nanopartículas de sílice sintetizadas es como agente de adsorción nutrimental para las plantas (producto que libera nutrientes a los cultivos) y que a su vez libera un mineral primario rico en silicio para la agricultura. Su aplicación práctica a nivel agroindustrial será vía fertilización foliar, el cual trata de rociar el producto disuelto en agua directamente sobre las hojas. Se recomienda fertilización foliar cuando las condiciones ambientales limitan la adsorción de nutrientes por las raíces. Tales condiciones pueden incluir pH de suelo alto o bajo, estrés por temperatura, humedad de suelo demasiado baja o alta, existencia de enfermedades radiculares, presencia de plagas que afectan a la adsorción de nutrientes, desequilibrios de nutrientes en el suelo, etc. Por ejemplo, en un pH alto de suelo, la disponibilidad de micronutrientes se reduce considerablemente. Bajo tales condiciones, la aplicación foliar de micronutrientes podría ser la forma más eficiente para suministrar micronutrientes a la planta. Una de las ventajas de esta práctica es la rápida respuesta de la planta a la aplicación de nutrientes. La eficiencia de la adsorción de nutrientes se considera que es 8-9 veces mayor cuando se aplican nutrientes a las hojas, en comparación a los nutrientes aplicados al suelo. Por lo tanto, cuando se presenta un síntoma de deficiencia, una solución rápida pero temporal, sería la aplicación de los nutrientes deficientes a través de la aplicación foliar.

**CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO**

En este capítulo se describe brevemente la importancia que tienen las nanopartículas en el mundo de los surfactantes, sus características, mecanismos y propiedades que lo hacen único para adaptar sus propiedades a los materiales para una aplicación específica y fundamentos teóricos que sustentarán la investigación, con el propósito de aportar elementos de gran utilidad para el logro y alcance de los objetivos de este proyecto, iniciando con los antecedentes que permitirán el apoyo para conocer de forma teórica y práctica la línea de la investigación.

**2.1 Antecedentes**

Más de 10 años después del descubrimiento de micelas con plantilla, se han hecho grandes esfuerzos para modificar el control de las estructuras de materiales mesoporosos dentro del intervalo de 2-50 nm tales como SBA-15, MSU-n, y otros materiales mesoporosos. Estos materiales han sido abordados en su versátil aplicación en catálisis, separación, y la administración de fármacos. Recientemente, uno de los temas interesantes en materiales mesoporosos es la síntesis de estructuras de mesofase con morfologías controlables para el propósito de aplicaciones industriales. Micro esferas de Sílice mesoporosa se han preparado utilizando un método de sol-gel en emulsiones agua en aceite (w/o). El método consiste en la preparación de soluciones acuosas de dodecil sulfato de sodio (SDS) o Tween 20, hidroxipropil celulosa (HPC) disuelta en 1-octanol y Span 80. La morfología de las gotas de agua en la emulsión agua en aceite (w/o) fue controlada con la concentración de los surfactantes solubles en agua (SDS y Tween 20) y el surfactante soluble en el aceite (Span 80). Debido a que las gotas de agua sirven como estructura de soporte para el crecimiento y agregación de las partículas, su morfología influye en la forma, tamaño y distribución de partículas de sílice. Los surfactantes aniónicos fueron usados en la fase acuosa para sintetizar las partículas de sílice y los surfactantes solubles en agua fueron usados en la fase acuosa para controlar la forma de las partículas. Curiosamente, las partículas de estructura mesofásica fueron sintetizadas cuando el surfactante aniónico, SDS, fue agregado a la fase de agua y surfactante no iónico, Span 80, se agregó a la fase de aceite. Dependiendo de si el surfactante es aniónico o no iónico, el cambio en la distribución del tamaño de los poros de las partículas de sílice es relativamente diferente. Cuando se utiliza SDS, el pico máximo de

distribución del tamaño de los poros se encuentra más a la derecha que cuando las partículas de sílice son sintetizadas usando Tween 20. La estructura de las partículas se caracterizó por microscopía óptica, microscopía electrónica, y medidas de adsorción y desorción de nitrógeno. En este trabajo se describe la síntesis de partículas de sílice que involucran a agentes tensioactivos mixtos, surfactantes solubles en aceite y surfactantes solubles en agua, en dos fases emulsión agua en aceite (w/o). A través de la utilización de la emulsión, es posible aumentar el tamaño de partícula de algunos micrómetros y controlar la morfología de la superficie de partículas de sílice. Las microesferas de sílice porosa eran formadas por medio del uso de un precursor de sílice inorgánica con tensioactivos en dos fases diferentes bajo condición básica. Se observó que la concentración de tensioactivos aniónicos o surfactante no iónico podría dar lugar a cambios en tamaños de poro y morfología de la superficie (**Lee Yong., et al, 2005**).

Las partículas de sílice mesoporosas esféricas con tamaño de poro y diámetro de partícula externa controlable en el rango nanométrico, se prepararon con éxito en una fase de agua-aceite, usando el método de plantillas orgánicas. Este método implica la condensación hidrolítica simultánea de tetraortosilicato para formar sílice y polimerización de estireno a poliestireno. Un catalizador ácido, octano componente de la reacción de soporte hidrófobo, y el tensioactivo bromuro de cetiltrimetilamonio se utilizaron en el proceso de preparación. El paso final en el método implicaba la eliminación de los componentes orgánicos por calcinación, obteniéndose las partículas de sílice mesoporosas. Curiosamente, a diferencia de materiales mesoporosos comunes, la partícula con un tamaño de poros controlable (4-15 nm) y el diámetro de partículas (20 a 80 nm) se originaron utilizando el método descrito. La capacidad de controlar el tamaño de poro se alteró drásticamente por la concentración de estireno. En nuestros estudios anteriores, hemos preparado varias partículas inorgánicas meso y macroporos con diámetros en el intervalo submicrométrico utilizando un método de pulverización y partículas de polímero como la plantilla. La morfología de las partículas resultantes preparada es controlable y el tamaño de poro es mayor que 30 nm. El propósito del presente estudio fue desarrollar un método para la preparación de partículas de sílice esféricas de tamaño nanométrico (Hiroshima mesoporoso material, HMM) con un tamaño de poro controlable que van de 4 a 15 nm y un tamaño de partícula en el rango nanométrico

controlable (20- 80 nm) utilizando un método de plantilla orgánica en una fase de agua- aceite **(Nandiyanto A. et al, 2009)**.

Nanoesferas huecas mesoporosas han llamado mucho la atención de acuerdo a sus potenciales aplicaciones en el campo de la catálisis y la liberación del fármaco. Recientemente, varias nanoesferas huecas de sílice con mesoporos en las paredes han sido preparadas a través de enfoques de plantillas. Sin embargo, el efecto de precursores de sílice en la estructura hueca no ha sido bien estudiado. Aquí, nanoesferas de sílice mesoporosa huecas se prepararon mediante un disolvente orgánico/anfifilo quiral como plantillas de doble enfoque. Las nanoestructuras de sílice son controlables mediante la manipulación de la cantidad de los precursores de sílice. Se propuso un mecanismo de difusión de policondensación para impulsar la formación de las esferas huecas. En general, estas nanoesferas de sílice huecas se prepararon a través de un método de transcripción sol-gel usando gotitas de aceite, coloides o vesículas como plantillas. Una gran cantidad de esfuerzo se ha llevado a cabo para controlar la mesoestructura de nanoesferas de sílice huecas, especialmente aquellos que utilizan el mismo juego de anfifilo quiral de bajo peso molecular como plantillas. El montaje del oligómero desde la transición de su estructura anfifilo quiral/sílice en la mezcla de reacción juega un papel importante en la formación de estructuras entre ellas, las morfologías y arquitecturas de poros de las sílices porosas podría ser afinado mediante la modificación de las estructuras moleculares de los anfífilos. Sin embargo, el efecto de oligómero de sílice en la formación de esferas huecas no ha sido bien estudiado. Aquí se muestra que la cantidad de tetraetilortosilicato (TEOS) también puede afectar a las cavidades y las arquitecturas de poros de esferas huecas de sílice durante el proceso de sol-gel **(Chen H. et al, 2013)**.

Se presenta un método simple para generar partículas de sílice mesoporosas monodispersas a partir de plantillas de emulsión doble, generadas por dispositivos de microfluidos capilares de vidrio. Precursores de sílice en la fase media de las plantillas de emulsión doble, se polimerizan y se auto ensamblan a las estructuras mesoporosas de las plantillas del copolímero de tres bloques. Encontramos que varios tipos de micropartículas de sílice, incluyendo micro hojas lisas y gotas, micro discos, y micro esferas, se pueden generar mediante la variación de la temperatura de polimerización y la del fluido exterior. Este método proporciona una estrategia conveniente para generar micro partículas mesoporosas

de sílice con una variedad de formas y morfologías de superficie controlando algunos parámetros clave. La síntesis de materiales de sílice mesoporosas a través de las plantillas de cristal líquido liotrópicos fue descubierto hace varios años, mediante la utilización de la estructura de autoensamblaje de compuestos anfifílicos como plantilla. Desde la primera en sintetizar nanopartículas de sílice no porosas y monodispersas, utilizando hidrólisis y condensación de tetraetoxisilano en solución alcohólica método de Stöber, muchos grupos trataron de modificar el método de Stöber para sintetizar partículas de sílice mesoporosas monodispersas que tienen alta área de superficie. Otros diseñaron un método diseñado con evaporación de disolvente de la emulsión y mediante la combinación de la emulsión con el auto-ensamblaje; método por evaporación inducida y emulsión. Usando este método, que sintetiza las partículas esféricas mesoporosas de sílice hexagonales 2D bien ordenadas. Debido a que utilizan agitación vigorosa no homogénea para preparar emulsiones, las gotitas resultantes y las partículas finales tienen una distribución de tamaño amplia (**Yan Huan, Kim Chanjoong, 2014**).

A pesar de los grandes avances en el campo de los materiales mesoporosos de sílice, existen pocos informes sobre nanopartículas esféricas de sílice mesoporosas sintetizados por hidrólisis y co-condensación de tetraetilortosilicato (TEOS) y n-octadeciltrimetoxisilano ( $C_{18}TMS$ ). Aquí, diseñamos una estrategia fácil para la síntesis de nanopartículas esféricas de sílice mesoporosas utilizando  $C_{18}TMS$  como un poro, y TEOS como un precursor de sílice en un sistema de etanol-amoniaco-agua. Además, investigamos los efectos de algunas condiciones de síntesis, incluyendo el tiempo de síntesis, la temperatura de reacción y relación molar de EtOH/H<sub>2</sub>O en mesoestructuras. Las partículas muestran diámetros de poro controlable, volumen de poros y superficie pero variando las condiciones de síntesis. Imágenes de microscopía electrónica muestran un tamaño de partícula que varía desde 100 nm a 200 nm. Los análisis de adsorción de nitrógeno indica que el área superficial máxima de Brunauer-Emmett-Teller y volumen de poro de Barrett-Joyner-Halanda son de hasta 1.164,9 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y 1,5 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> respectivamente, y una poro máximo con diámetro de 4,9 nm. Recientemente, las nanopartículas de sílice mesoporosas (MSN) han atraído mucha atención debido a sus propiedades únicas, tales como superficie específica elevada, gran volumen de poros y distribución de tamaño de poro estrecha. Las nanopartículas de sílice mesoporosas han sido ampliamente utilizadas en la catálisis, la administración de fármacos y los procesos

de separación etc. Varios enfoques han sido desarrollados para la preparación de las nanopartículas de sílice mesoporosas, incluido el auto montaje, emulsiones y post ataque químico etc., entre ellos, el auto-ensamblaje entre un agente tensioactivo y un precursor de sílice se ha demostrado ser un método eficaz (Yongju H. et al, 2014).

## 2.2 Bases teóricas

La nanotecnología ha cambiado la perspectiva funcional de los materiales empleados en la medicina, ofreciendo éstos una mejor funcionalidad debido principalmente a su tamaño nanométrico. Si bien puede decirse que la nanotecnología, considerada como fuente de nuevos productos con alto valor añadido, se encuentra actualmente en una etapa inicial, se trata pues de un ámbito que está adquiriendo gran protagonismo y que tiene una gran proyección en la economía mundial. A continuación se presentan los aspectos teóricos en los cuales se fundamenta la investigación.

### 2.2.1 Surfactante: Tensioactivo

Un surfactante o tensioactivo es aquella sustancia que tiene la propiedad de disminuir la tensión superficial en una interfase aire-agua o grasa-agua. La cual, posee una estructura molecular constituida por una parte hidrofílica (polar) y una lipofílica (apolar), lo que le confiere doble afinidad. Tiene actividad interfacial y se adsorbe a la interfase agua/aceite en forma orientada, disminuyendo la tensión interfacial entre estos dos líquidos. La parte apolar de los surfactantes está constituida, generalmente, por cadenas carbonadas lineales (usualmente en el rango  $C_8$ - $C_{18}$ ), en ocasiones asociados a anillos aromáticos. La parte polar en la estructura de estos compuestos la conforman grupos con carga eléctrica neta, tales como los radicales carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ) y amonio primario ( $-\text{NH}_3^+$ ) o cadenas de condensación de polióxido de etileno ( $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ ) entre otros. La Figura 2.1, muestra la representación general de la molécula de surfactante, en la que el grupo polar ocupa la “cabeza” de la molécula y el grupo apolar la “cola” (Becher, 2002).

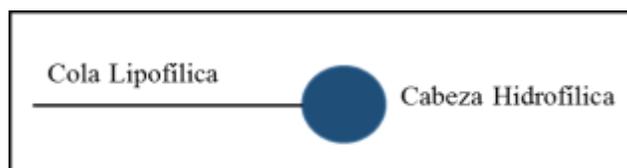


Figura 2.1 Representación de una molécula de surfactante (Becher, 2002).

Debido a la naturaleza de doble afinidad del surfactante, las moléculas tienden a localizarse preferible y espontáneamente en la interfase, de forma tal que su grupo polar se encuentre en el agua y su grupo apolar se encuentre orientado hacia un solvente orgánico o en la fase gas. Con lo que la molécula de surfactante logra satisfacer ambas interacciones. Así pues, cuando un surfactante se disuelve en agua, se produce una adsorción de las moléculas del surfactante en la superficie del agua y, si se trata de un sistema agua / aceite / surfactante, el surfactante se adsorbe en la interfase agua – aceite. El término interfase, se refiere a la frontera entre dos fases inmiscibles, mientras que el término superficie, se utiliza para denotar la interfase líquido – gas.

### **2.2.2 Clasificación de los surfactantes**

Desde el punto de vista comercial los surfactantes se clasifican según su aplicación. Sin embargo, se observa que muchos surfactantes son susceptibles de ser utilizados en aplicaciones diferentes, lo que provoca confusiones. Por lo tanto, se prefiere, clasificarlos de acuerdo a la estructura de su molécula, o más exactamente según la forma de disociación en el agua (Salager y Fernández, 2004).

**2.2.2.1 Surfactantes aniónicos:** se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario. A este tipo pertenecen los detergentes sintéticos como los alquil-benceno sulfonatos, jabones (sales de sodio de ácidos grasos), agentes espumantes como el lauril-sulfato, humectantes del tipo sulfosuccinato, dispersantes del tipo ligno-sulfonatos, etc. La producción de los surfactantes aniónicos representa alrededor del 55% de los surfactantes producidos anualmente en el mundo.

**2.2.2.2 Surfactantes no iónicos:** los surfactantes no iónicos están en el segundo rango por orden de importancia con un poco menos del 40% de la producción total mundial. En solución acuosa no se ionizan, puesto que ellos poseen grupos hidrófilos del tipo alcohol, fenol, éter o amida.

Una alta proporción de estos surfactantes pueden tornarse un poco hidrofílicos gracias a la presencia de una cadena poliéter del tipo polióxido de etileno. El grupo hidrófobo es generalmente un radical alquilo o alquil benceno y a veces una estructura de origen natural como un ácido graso, sobre todo cuando se requiere una baja toxicidad.

**2.2.2.3 Surfactantes catiónicos:** los surfactantes catiónicos se disocian en solución acuosa en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. La mayoría de estos surfactantes son compuestos nitrogenados del tipo sal de amina grasa o de amonio cuaternario.

**2.2.2.4 Otros surfactantes:** la combinación dentro de una misma molécula de dos caracteres: aniónico y catiónico producen un surfactante llamado anfótero, como por ejemplo los aminoácidos, las betaínas o los fosfolípidos; ciertos anfóteros son insensibles al pH, otros son de tipo catiónico a pH ácido y de tipo aniónico a pH alto. Los anfóteros son en general tan caros como los catiónicos y por esta razón su utilización se reduce a aplicaciones particulares.

### **2.2.3 Propiedades de los surfactantes**

Las propiedades y usos de los surfactantes se deben a sus dos propiedades fundamentales: Capacidad de adsorberse en las interfases y a la tendencia a asociarse para formar estructuras organizadas. La condición dual de poseer grupos hidrofílicos y lipofílicos en su estructura, llamada anfipatía o anfilidad, hace que las moléculas de surfactante en solución emigren hacia interfases de carácter polar/apolar, donde alcanzan un estado de mínima energía. Este fenómeno, llamado adsorción, va generalmente acompañado de una reducción de la tensión interfacial o superficial. A cierta concentración (denominada concentración micelar crítica, o CMC), las moléculas de surfactante "saturan" la fase que las contiene. Por encima de la CMC, se verifica la asociación de las moléculas adicionales de surfactante en posiciones favorables a la condición fisicoquímica de sus grupos polares y apolares en estructuras de asociación denominadas micelas. Figura 2.2 (Hernández, 2004).

La disminución de la tensión interfacial favorece la deformación y ruptura de una interfase, la formación de sistemas dispersos como las emulsiones o las espumas, la modificación de la adherencia de una fase líquida sobre un sustrato o una fase gaseosa, etc. Por otra parte, las micelas propician la solubilización en su seno de una fase inmiscible con aquella donde originalmente se encuentra el surfactante para conformar dispersiones estables de fases líquidas inmiscibles denominadas emulsiones. Estas propiedades son la base del gran número de aplicaciones que encuentran los surfactantes en muy diversos campos del mundo moderno.

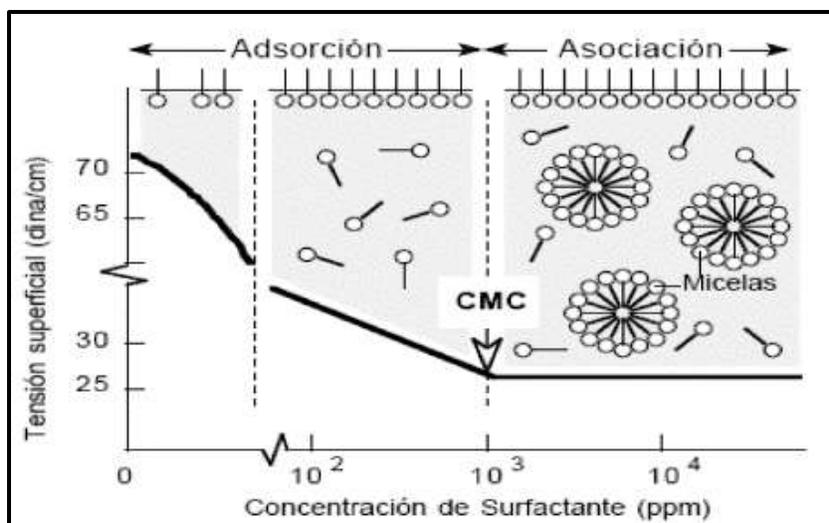


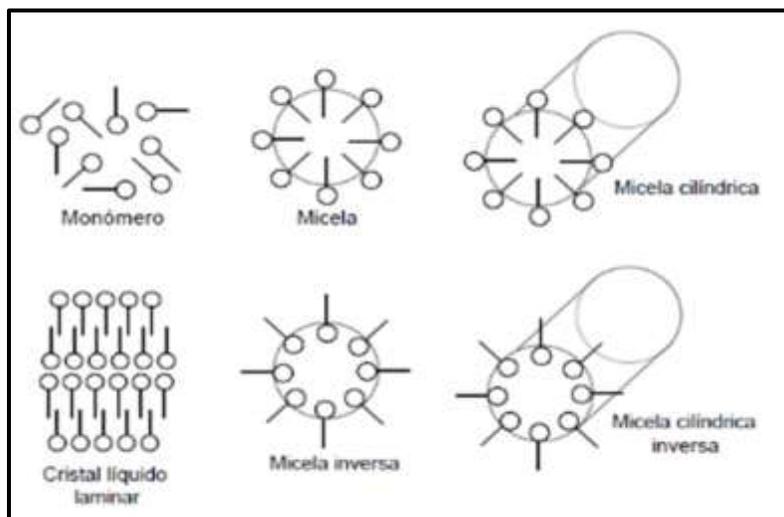
Figura 2.2 Fenómenos de adsorción y asociación y relación con la tensión superficial (Hernández, 2004).

#### 2.2.4 Estructuras de asociación y empaquetamiento

La segunda propiedad fundamental de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de auto-asociación. Se acaba de ver que las primeras moléculas de surfactante presentes en una solución tienen una fuerte tendencia a migrar hacia una interfase y adsorberse en ella, y que la fuerza motriz de tal adsorción es el efecto hidrófobo, a saber la sustracción de la cola apolar (hidrocarbonada) del medio acuoso. La formación de una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfase es la primera manifestación de la tendencia a asociarse.

Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial, y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica, el surfactante produce estructuras poliméricas de asociación llamadas micelas. Las micelas son a menudo esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar del surfactante se sustraiga al ambiente acuoso. La concentración micelar crítica o CMC es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de las micelas (efecto hidrófobo), dominan a las fuerzas que se oponen a esta (repulsión entre partes polares). Las soluciones micelares poseen una propiedad muy importante, llamada capacidad de solubilización. Pueden solubilizar sustancias apolares (aceites) o anfífilas en cantidades considerables dentro o en la superficie de las micelas. En casos extremos se pueden producir soluciones micelares que contienen más aceite que agua. Tales sistemas de alta solubilización se llaman microemulsiones o cristales líquidos según su estado de fluidez. La Figura 2.3

indica algunas de las estructuras observadas en solución acuosa de surfactante (Salager J., 2002). En medio acuoso las micelas pueden agrupar varias decenas y aún algunos centenares de moléculas; la dimensión y la geometría de estos conglomerados dependen esencialmente de la estructura del surfactante y del ambiente físico-químico (Mukerjee, 1977).



**Figura 2.3** Micela y otras estructuras de auto asociación de moléculas surfactantes, estructuras producidas por la asociación de surfactantes (Salager J., 2002).

### 2.2.4.1 Cristal líquido

El cristal líquido es un tipo especial de estado de agregación de la materia que tiene propiedades de la fase líquida y sólida. Dependiendo del tipo de cristal líquido, es posible, por ejemplo, que las moléculas tengan libertad de movimiento en un plano, pero no entre planos; o que tenga libertad de rotación, pero no de traslación. La característica distintiva del estado líquido cristalino, es la tendencia de las moléculas a apuntar a largo de un eje común, llamado director; esto lo diferencia de las moléculas en el estado líquido, que no tienen orden intrínsecamente. En el estado sólido, las moléculas están altamente ordenadas y tienen poca libertad de traslación. El orden de orientación característico del estado líquido cristalino se encuentra entre las tradicionales fases sólida y líquida. La tendencia de las moléculas de cristal líquido de apuntar en el sentido del director lleva a una condición denominada anisotropía (posee dirección en un eje), es decir; las propiedades del material dependen de la dirección en la cual sean medidas. La naturaleza anisotrópica de los cristales líquidos es responsable de sus particulares propiedades ópticas explotadas en múltiples aplicaciones.

2.2.4.2 Clasificación de las fases de los cristales líquidos

Los cristales líquidos poseen una estructura con un grado de orden intermedio entre los líquidos y los sólidos cristalinos (Ekwall, 1975). Las moléculas individuales dentro del cristal líquido poseen una orientación restringida y una libertad relativa de movimiento. Las estructuras de cristal líquido comúnmente encontradas en los sistemas agua- surfactante son de tipo: lamelar, hexagonal y cúbica. El cristal líquido lamelar (Figura 2.4), está conformado por bicapas de moléculas de surfactante que se alternan con capas de agua. Es una mesofase ligeramente translúcida y muestra propiedades semifluidas. El cristal líquido hexagonal (Figura 2.4), de acuerdo al análisis por rayos-x, consiste en la disposición hexagonal de micelas cilíndricas. A nivel macroscópico, esta mesofase se asemeja a un gel transparente exhibiendo una viscosidad mayor que la del cristal líquido lamelar. Los cristales líquidos cúbicos pueden poseer diferentes microestructuras, entre las cuales se encuentran la fase micelar cúbica, normal y reversa, formada por empaquetamiento de pequeñas micelas (normales o inversas) y la fase cúbica bicontinua. Son mesofases isotrópicas muy viscosas y transparentes.

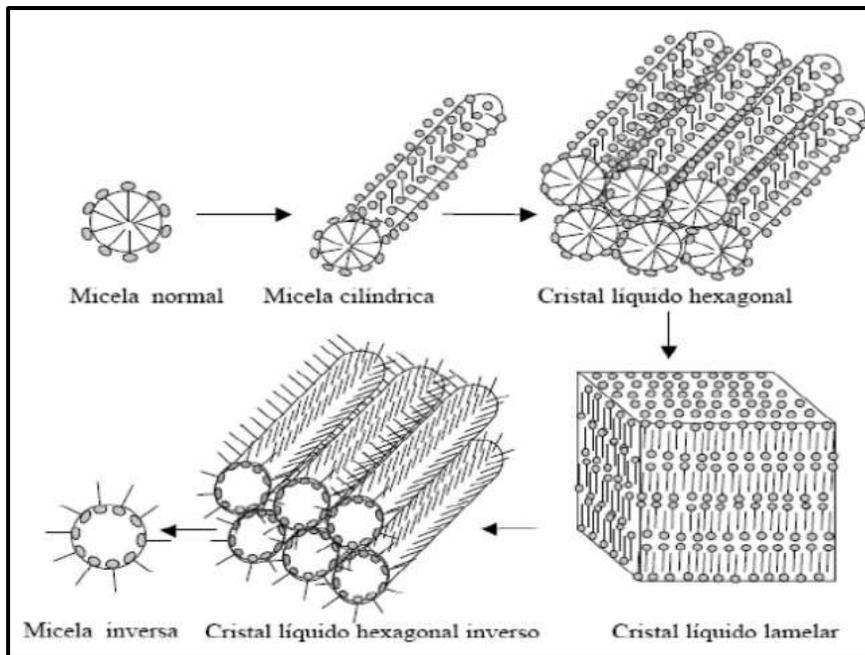


Figura 2.4 Secuencia del proceso de autoagregación de las moléculas de surfactante con el aumento de la concentración (Ekwall, 1975).

Los cristales líquidos pueden clasificarse en dos categorías principales: cristales líquidos termotrópicos y cristales líquidos liotrópicos. Estos dos tipos de cristales líquidos se

distinguen por los mecanismos que causan su auto-organización, pero ellos son similares en muchos aspectos.

**a) Cristales líquidos termotrópicos:** se producen cristales líquidos termotrópicos cuando algunos sólidos o mezclas de sólidos orgánicos puros se calientan y no pasan directamente del estado sólido al estado líquido, pero que forman una fase semi-líquido que comparte algunas propiedades típicas de los sólidos y algunos otros se encuentran comúnmente en líquidos (Muñoz & Alfaro, 2000). Hay tres clases de fases formadas, que son a) nemáticos (arreglo de moléculas alargadas casi paralelas), b) colestéricos (arreglo de moléculas alargadas no uniformes), y c) esmécticos (arreglo de moléculas alargadas paralelas uniformemente (RalpH S. et al, 1977).

**b) Cristales líquidos liotrópicos:** se producen por la influencia de solventes, se forman mezclando dos o más componentes, uno de los cuales debe ser fuertemente polar como el agua (RalpH S. et al, 1977). Se presentan en un cierto intervalo de temperatura cuando algunas sustancias se dispersan en un líquido. Para una temperatura fija, este tipo de cristal líquido aparece en un intervalo de concentración. Las fases liotrópicas que se presentan con mayor frecuencia en las formulaciones farmacéuticas y cosméticas son la laminar, las hexagonales normales e inversas y las cúbicas. La más común es la a) fase laminar, seguido de la b) fase hexagonal y la fase hexagonal invertida. Las menos comunes son las distintas c) fases cúbicas que normalmente se observan sólo sobre la temperatura limitada y variación la composición (Tiddy, G., 1980).

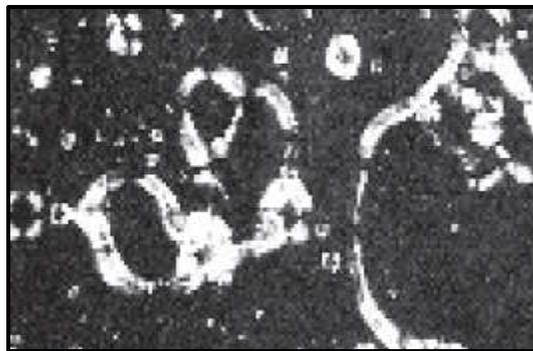
#### **2.2.4.3 Birrefringencia en cristales líquidos**

Los cuerpos anisotrópicos, tales como las fases líquido cristalinas no cúbicas, presentan el fenómeno de la birrefringencia o doble refracción: un rayo de luz incidente se divide en otros dos que están polarizados perpendicularmente entre sí. Si el rayo de luz incide paralelamente a una cierta línea, el eje óptico, ocurre una refracción sencilla y no doble. Los cuerpos que tienen un solo eje óptico se denominan uniáxicos o uniaxiales, mientras que los biáxicos (o biaxiales) son los que poseen dos ejes ópticos. En los cuerpos uniáxicos positivos, el índice de refracción es máximo en la dirección del eje óptico, mientras que en los negativos es mínimo. En los cristales uniáxicos, el índice de refracción es constante para uno de los rayos, el ordinario, pero para el otro, el extraordinario, depende de la dirección de propagación de

la luz en el material. El fenómeno de la doble refracción es responsable de la imagen al microscopio polarizante, a la que se denomina textura óptica, que se observa al cruzar los polarizadores. La textura óptica se debe a la orientación superficial de los directores en los límites de la muestra y a los defectos en su estructura cristalina (Pasquali R. et al, 2006).

#### **2.2.4.4 Propiedades ópticas de los cristales líquidos**

- **Fase laminar:** un dominio es una región de una fase líquida cristalina que posee una sola dirección. Algunas de las texturas de la fase laminar se originan en su tendencia a disponerse paralelamente a las superficies, tales como las de burbujas o de gotitas (2.5).

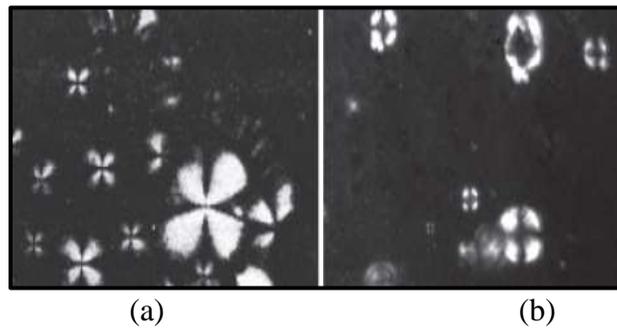


**Figura 2.5.** Bordes birrefringentes de gotitas de una emulsión (Pasquali R. et al, 2006).

Si las bicapas se disponen paralelamente al porta objeto, el eje óptico queda paralelo al microscopio. Este tipo de alineamiento, en el cual el director es perpendicular (y las capas paralelas) a la superficie del sustrato, se denomina homeotrópico. En una alineación la muestra aparece como isotrópica, ya que no se observa birrefringencia cuando se ilumina con un haz de rayos paralelos entre sí y perpendiculares a la superficie. Si se utiliza un haz de luz convergente se observan cruces de interferencia uniaxiales (Pasquali R. et al, 2006).

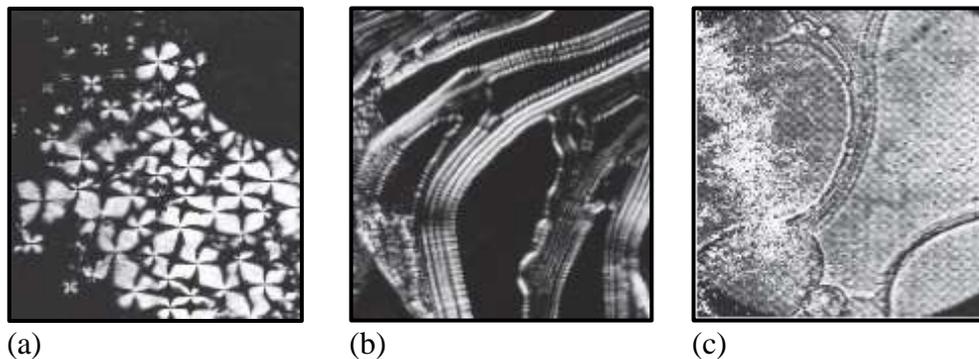
Otro tipo de texturas que presenta la fase laminar son las cónicas focales, que constituyen una consecuencia de fuerzas que impiden la formación de una disposición homeotrópica o uniaxial. Así, por ejemplo, son favorecidas por precipitación rápida, alteración mecánica o térmica, o por curvatura de la superficie de las gotas. Bajo estas circunstancias, las capas de la fase laminar se curvan y dan una familia de superficies tales que minimizan la tensión a que se ve sometida la estructura laminar curvada. Las texturas cónicas focales se dividen, en texturas debidas al tipo de unidades y en texturas compuestas. Las primeras se dividen en unidades positivas, negativas y con forma de abanico. Las unidades positivas y negativas son

las que dan cruces de extinción que corresponden, respectivamente, a estructuras uniáxicas positivas y negativas (Figura 2.6) (Pasquali R. et al, 2006).



**Figura 2.6.** Cruces de extinción de cristales líquidos uniáxicos: (a) positivos, (b) negativos (Pasquali R. et al, 2006).

(Rosevear, F. B., 1968) incluyó dentro de las texturas compuestas a los mosaicos (retículos de unidades positivas y negativas) (Figura 2.7a), líneas oleosas (Figura 2.7b), bordes birrefringentes, terrazas (Figura 2.7c), con forma de abanico.

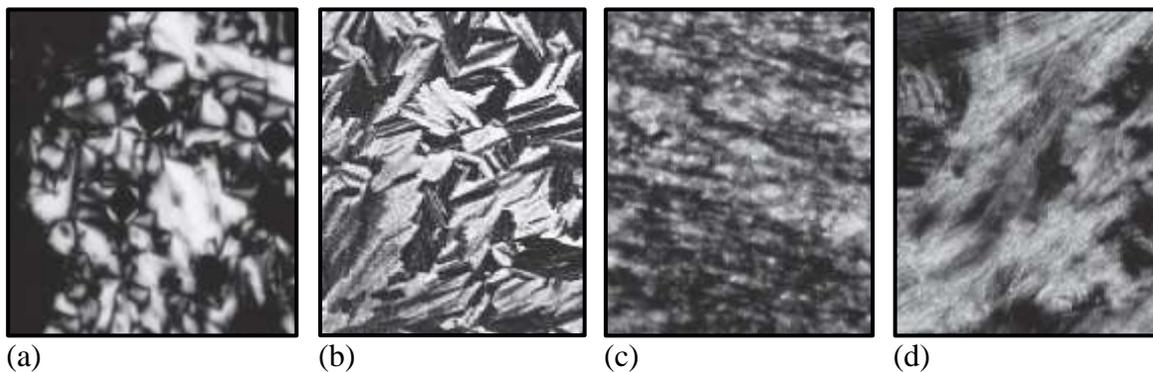


**Figura 2.7** Cristales líquidos de la fase laminar, (a) textura mosaico. (b) líneas oleosas. (c) textura en terrazas (Pasquali R. et al, 2006).

- **Fase hexagonal:** el eje óptico de esta fase es paralelo al eje longitudinal de los cilindros. Las verdaderas texturas axiales de la fase hexagonal, en las que el haz de luz es paralelo al eje óptico, son raras y, cuando se presentan, son similares a las de la fase laminar. Al igual que en la fase laminar, en la hexagonal las texturas cónicas focales también se clasifican en texturas debidas al tipo de unidades y texturas compuestas. Dentro de las primeras, la más común está formada por unidades con forma de abanico (Figura 2.8 a). Esta textura se observa como unidades aisladas cuando la fase hexagonal precipita por evaporación de agua a partir de una dispersión isotrópica (Pasquali R. et al, 2006).

Las principales texturas compuestas que se observan en la fase hexagonal son las líneas oleosas, la textura con forma de abanico (Figura 2.8 a), la textura angular (Figura 2.8 b), campo de extinción casi completa y bâtonnets. A diferencia de la fase laminar, las líneas oleosas de la hexagonal se encuentran solamente en una matriz isotrópica, posiblemente debido a que el flujo localizado que se requiere para generar esta textura no es posible en una matriz hexagonal, cuya viscosidad es muy elevada.

A las texturas no geométricas, (Rosevear, F., 1968) las clasificó en simples o no estriadas (Figura 2.8 c) y estriadas (Figura 2.8 d) (Pasquali R. et al, 2006).



**Figura 2.8** Cristales líquidos de la fase hexagonal (a) textura con forma de abanico. (b) textura angulas. (c) no geométrica simple. (d) no geométrica estriada (Pasquali R. et al, 2006).

### **2.2.5 Emulsiones**

Una emulsión, es un sistema que contiene dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales está dispersa en la otra (Becher P., 1972), y cuya estructura es estabilizada por un agente surfactante llamado emulsionante. La fase que se encuentra en forma de gotas se denomina fase dispersa o interna mientras que la otra fase se denomina continua o externa.

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, pues su evolución en el tiempo resulta en un decrecimiento de la energía libre. Sin embargo, los mecanismos cinéticos involucrados en la ruptura de la emulsión pueden ser tan lentos que la emulsión correspondiente puede ser considerada como (meta) estable.

2.2.5.1 Tipos de emulsiones

- **Emulsiones según la naturaleza de la fase dispersa**

Probablemente la principal propiedad a ser determinada en una emulsión es el tipo, es decir; si se trata de una emulsión aceite en agua (O/W) o agua en aceite (w/o), y eventualmente la existencia de una emulsión múltiple. De acuerdo a como se encuentre localizado el agua y el aceite en el sistema disperso, existen diversos tipos de emulsiones:

a) **Emulsiones simples:** se denominan aceite en agua (O/W) cuando exhiben gotas de aceite dispersas en una fase acuosa, o agua en aceite (w/o) si ocurre lo contrario. (Figura 2.9)

b) **Emulsiones múltiples:** las emulsiones múltiples están simbolizadas por  $W_1/O/W_2$  o  $O_1/W/O_2$ . Si las gotas de aceite de una emulsión O/W contienen en su interior pequeñas gotas de agua, se trata de una emulsión múltiple de tipo  $W_1/O/W_2$  (Figura 2.9). Donde  $W_1$  y  $W_2$ , indican respectivamente las fases más internas y externas del sistema. Los subíndices 1 y 2 pueden referirse tanto a fases iguales como diferentes. Si no son iguales, es probable que una diferencia en el potencial químico conduzca a un proceso de transferencia de masa.

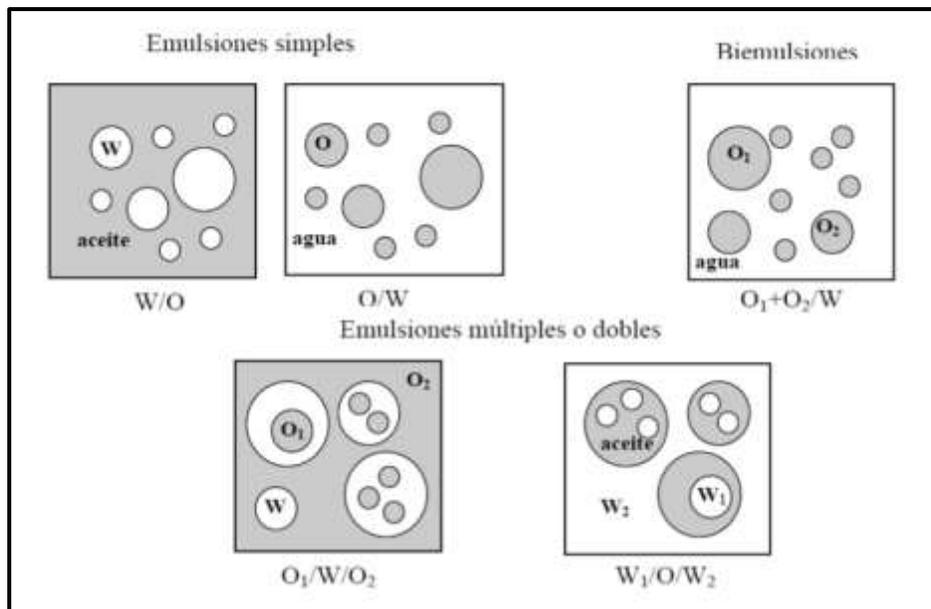


Figura 2.9 Diferentes tipos de emulsiones (Becher P., 1972).

c) **Biemulsiones:** son emulsiones que contienen dos fases internas diferentes, bien sea de la misma naturaleza (pero diferente tamaño) o de naturaleza diferente (con cualquier tamaño). El primer tipo de biemulsión se emplea para controlar algunas propiedades, como por

ejemplo viscosidad; mientras que el segundo tipo se puede utilizar para producir una reacción química controlada o transferencia de masa entre dos fases internas.

- **Emulsiones según tamaño de gota**

El tamaño de gota de una emulsión es usualmente expresada como el diámetro de gota de la fase interna (Salager J., 1999).

**a) Macroemulsiones:** están comprendidas entre (1 – 100)  $\mu\text{m}$  (en casos especiales pueden alcanzar un tamaño de gota entre (0,5 – 500)  $\mu\text{m}$ ), en este rango de tamaño de gota son lo suficientemente grandes como para ser afectadas por la fuerza de gravedad.

**b) Microemulsiones:** las microemulsiones, al igual que las macroemulsiones, son sistemas formados por un componente oleoso, agua y surfactante con dominio del orden de 0,01  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, los dos sistemas difieren en que, mientras las macroemulsiones son sistemas fuera de equilibrio, las microemulsiones son sistemas termodinámicamente estables.

La obtención y propiedades de una microemulsión, no dependen del orden de la adición de los componentes, ni de la intensidad de agitación aplicada para obtenerlas. Se producen de forma espontánea a concentraciones más altas de surfactante que las macroemulsiones, es por esta razón que son consideradas como una solución micelar donde las micelas están extremadamente hinchadas y se tocan entre sí.

**c) Nanoemulsiones:** son aquellas emulsiones que poseen tamaño de gotas entre (20 – 500) nm, de apariencia translúcida y alta estabilidad cinética, sin requerir concentraciones de surfactante tan elevadas para su formación. Algunos estudios han mostrado que son más estables cuando está presente una fase de cristal líquido (Forgiarini A. et al, 2001).

**d) Nanopartículas:** son aquellas porciones de la materia cuyas tres dimensiones externas caen dentro del rango de la nanoescala (entre 1-100 nm) (Wley et al, 2009). Generalmente, las nanopartículas se pueden clasificar atendiendo a su naturaleza inorgánica u orgánica. Así, las nanopartículas orgánicas están formadas por materiales tales como polímeros, estructuras repetitivas, bicapas lipídicas, mientras que los materiales inorgánicos estarían formados por metales y materiales inertes como el dióxido de titanio, la hidroxiapatita o la sílice.

## **2.2.5.2 Formación de nanoemulsiones**

### **2.2.5.2.1 Métodos de dispersión o alta energía**

Estos métodos consisten en la división de gotas grandes en gotas más pequeñas por medio de un alto cizallamiento. Los métodos de dispersión son poco rentables ya que la energía consumida por el cizallamiento para lograr nanoemulsiones es considerablemente alta, lo que se traduce en un proceso costoso. Algunos de los equipos que emplean métodos de alta energía son: molinos de coloides, homogenizadores de alta presión y generadores de ultra sonido (Nakajima H. et al, 1975).

### **2.2.5.2.2 Métodos de baja energía.**

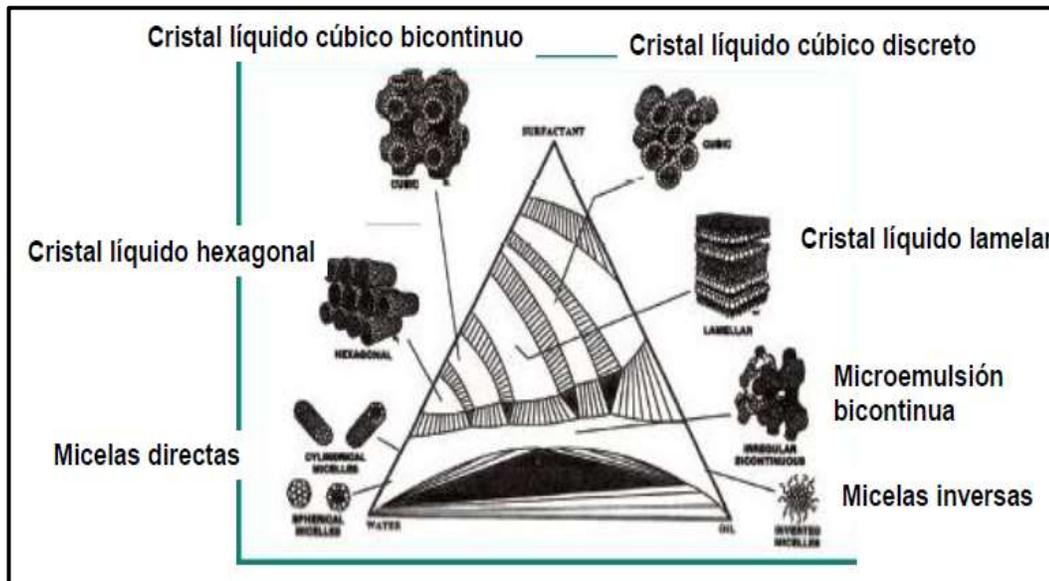
Los métodos de baja energía se basan en la modificación del estado del sistema mediante la manipulación de alguna de las variables de formulación. Lo que se pretende al manipular las variables de formulación son cambios de fases que traigan como consecuencia emulsiones con tamaños de gotas diminutos. Algunos de estos métodos son: la PIT (point inversion temperature) en el que la variable a manipular es la temperatura, el EIP (emulsion inversion point), en este método se varía la relación agua-aceite (WOR), el último método es el conocido como emulsión espontánea en el que si las dos fases líquidas no se encuentran en equilibrio en un comienzo, ciertos procesos dinámicos tales como tensión superficial ultra baja, difusión, entre otros, producen la emulsión (Miller C. et al, 1988).

### **2.2.5.2.3 Temperatura de inversión de fases (PIT)**

Como ya se mencionó anteriormente, los surfactantes no iónicos se ven afectados por la temperatura. En éstos la cadena poli-óxido de etileno se desolvata al aumentar la temperatura, esto provoca que el surfactante cambie su afinidad de agua por aceite o viceversa trayendo como resultado la inversión de una emulsión ya existente. Esta inversión de la emulsión trae como consecuencia la formación de gotas de diámetro muy pequeño a la vez que la distribución del tamaño es bastante fina. La temperatura de inversión se determina haciendo mediciones de conductividad. Al momento de la inversión de fases el sistema posee una baja tensión interfacial, por lo que las emulsiones obtenidas por este método deben ser enfriadas rápidamente a fin de aumentar su estabilidad.

**2.2.5.2.4 Método de inversión de fases (EIP)**

Este método consiste en variaciones de composición y no de temperatura. Produce una inversión de fases de w/o a o/w al diluir el sistema con agua, o viceversa según sea el caso (Marshall L., 1975). Inicialmente se tiene una mezcla surfactante-aceite por lo que al agregar pequeñas cantidades de agua la emulsión formada es w/o, sin embargo al aumentar el contenido de agua en el sistema el surfactante se desplaza a la fase acuosa provocando una inversión de la emulsión. Para llevar a cabo este proceso se requiere una leve agitación del sistema (Lln T. et al, 1981).



**Figura 2.10** Mecanismo de emulsificación por inversión de fases (Sagitani H. et al, 1986).

En la Figura 2.10, se puede observar una variante del proceso de EIP propuesto por Sagitani, en el que durante la dilución el sistema atraviesa una zona de cristal líquido el cual recubrirá las nuevas gotas formadas asegurando un diámetro de gota pequeño y una baja polidispersidad a la vez que actúa como capa protectora atribuyéndole mayor estabilidad al sistema.

**2.2.5.2.5 Emulsificación espontánea**

Una emulsión es una mezcla de dos líquidos inmiscibles, donde uno de los líquidos se encuentra disperso en el otro en pequeñas gotas. Normalmente, el tamaño de gota es mayor que 1 µm, lo que produce emulsiones de color blanco-lechoso. La emulsificación espontánea permite hacer emulsiones sin introducir agitación externa y es un fenómeno importante,

desde el punto de vista científico e industrial que tiene lugar cuando agua y aceite entran en contacto (Nishimi T. et al, 2000). La emulsión espontánea emplea la energía química presente en sus componentes para lograr el proceso de dispersión de un líquido en otro líquido inmiscible. Es frecuentemente empleado en la industria de la agroquímica y en la liberación de medicamentos. Este proceso utiliza energía química, la cual es almacenada en sus componentes, y es liberada cuando entran en contacto, y por lo tanto no se requiere que energía externa (térmica o mecánica) sea suministrada (Salager et al., 2004).

El fenómeno de emulsión espontánea fue descubierto por primera vez por Johannes Gad en 1878 (Rang M., 1997). El observó que cuando colocó un aceite que contenía ácido graso en contacto con una solución acuosa alcalina sin agitación mecánica, se produjo una formación de hilos que al final se desintegraron en gotas y en minutos se formó una emulsión lechosa.

Uno de los métodos más empleados para estudiar la emulsión espontánea a nivel industrial, es el uso de grandes cantidades de reactivos, llamado **método industrial**, el análisis es por inspección visual de acuerdo al aspecto de la emulsión producto del mezclado de agua y aceite. Su evaluación es cualitativa en los términos prácticos que requiere la industria: bueno, regular y malo. El otro método y super económico es el **método de la gota**, el cual consiste en colocar una gota de agua y aceite (con mezclas surfactantes y alcoholes) en contacto y evaluar su dispersión. Este utiliza cantidades pequeñas de reactivos. El desempeño del método de la gota es evaluado en: muy bueno, bueno, regular, y malo. Esto es muy efectivo y rápido a la hora de evaluar la capacidad de algunos sistemas surfactante-aceite-agua de emulsionarse espontáneamente (López et al., 2008).

Para que ocurra este tipo de fenómeno es necesario estar bajo ciertas condiciones, la más importante es el equilibrio entre la fases inmiscibles. Esto hace pensar que el proceso responsable de la emulsión sin agitación podría ser producido por difusión, fluctuación térmica o tensión interfacial ultra baja (López et al., 2002).

#### **2.2.5.2.5.1 Mecanismo de emulsión espontánea**

Algunos de los mecanismos propuestos que describen la emulsión espontánea se ven afectados por las características fisicoquímicas del sistema, la composición del sistema y el protocolo de emulsión. Estos mecanismos son: turbulencia interfacial, b) tensión interfacial negativa y c) difusión y strading.

La turbulencia interfacial y la tensión negativa se basan en la ruptura mecánica de la interfase.

a) **la turbulencia interfacial**, la difusión no uniforme del surfactante a la interfase causa reducción local de la tensión interfacial. Esto causa dispersiones violentas y turbulencia en la interfase como consecuencia del efecto marangoni, el cual es el flujo de líquido debido a los gradientes de tensión interfacial. Las corrientes de un líquido son conducidas hasta dentro del otro líquido, hasta desintegrarse en gotas. Estas gotas son estabilizadas para producir la emulsión. Esto resulta de una fase que está siendo atrapada en la otra fase. b) **la tensión interfacial negativa**, es una simplificación del término de tensión ultra baja en los sistemas donde ésta influye de manera determinante. Por último c) **la difusión y strading**, o super saturación local, tiene lugar cuando ocurre emulsión espontánea con poca o sin ninguna turbulencia. Aquí no existe correlación con la tensión interfacial, pero si la hay con los coeficientes de repartos de las sustancias involucradas. Entonces debe existir fuerte afinidad de una sustancia por la otra fase. Si la solubilización de una sustancia es lograda con mezcla de surfactante/alcohol, sus micelas hinchadas son separadas para ser rotas y liberar su contenido en la otra fase en forma de gotas de tamaños pequeños (López et al., 2008).

### **2.2.5.3 Nanopartículas de sílice mesoporosa**

Desde hace una década las nanopartículas de sílice mesoporosa han atraído la atención de la comunidad científica. Este hecho es debido a sus excepcionales propiedades físico-químicas como son su resistencia mecánica, estabilidad química, biocompatibilidad y versatilidad sintética (Mamaeva V., et al 2013; Slowing, I., et al 2010). Un material mesoporoso es un material poroso cuyos poros tienen diámetros de 2 a 50 nm. El estudio de estas diminutas cavidades que se pueden encontrar o crear en los materiales es de un gran valor, ya que nos permitiría utilizarlo como filtros, pero a unos niveles nunca antes usados. Así, podríamos filtrar agua con un material mesoporoso, de tal manera que aquellas moléculas de sustancias que en ella floten, y que sean indeseables, quedasen separadas del agua original o por el contrario, podríamos aprovecharnos de un tamaño concreto para retener la parte que sí deseamos de un fluido, desechando el resto.

Estas nanopartículas están constituidas por una matriz de sílice y se caracterizan por la presencia de poros de un diámetro comprendido entre los 2 y 50 nm (Rosenholm, J. et al,

2010). Esta singularidad proporciona a estas nanopartículas dos dominios diferenciados: una superficie externa y otra interior en los poros.

Las posibilidades que abren estas propiedades las hacen idóneas para ser utilizadas en un amplio campo de aplicaciones que van desde la biotecnología y nanomedicina a la ciencia de los materiales. Las principales características de las nanopartículas de sílice mesoporosa son: elevada área superficial ( $>1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) que permite almacenar una gran cantidad de carga (35%), elevado volumen de poro ( $>1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), gran porosidad y elevado orden del poro, tamaño de poro modificable con una estrecha distribución (2-10 nm), buena estabilidad química y térmica, no tóxicas y biocompatibles con el organismo humano, dos superficies funcionalizables (interna y externa), fácilmente modificables morfológicamente (control en tamaño, poro y forma), fácilmente sintetizables, y son de mesoestructura estable.

Su elevada superficie y gran volumen de poro permite una elevada carga de componentes, tales como fármacos, sensores o proteínas, los cuales dotarán de funcionalidad los soportes inorgánicos. Por otra parte, las moléculas huésped en el interior de los poros estarán protegidas de una posible degradación en ambientes hostiles, como son el estómago y los intestinos, en el caso de aplicaciones biológicas (Rosenholm J. et al, 2010).

#### **2.2.5.4 Síntesis de nanopartículas de sílice vía sol - gel**

La preparación de nanopartículas de sílice mesoporosa fue comunicada por primera vez por científicos de la Mobil Company en 1992 en el marco de un proyecto de la compañía para encontrar materiales con poros de mayor tamaño que el que presentan las zeolitas. Es por ello que este tipo de nanopartículas son conocidas como MCM (mobil composition of matter) y más en concreto como MCM-41 (Beck J. et al, 1992). Su metodología de síntesis se basa en la condensación de precursores de sílice (silicato sódico, tetraetilortosilicato o silicato de tetrametilamonio) en presencia de surfactantes catiónicos en condiciones básicas. Se trata de una adaptación del método descrito por Stöber en 1968 para la obtención de nanopartículas de sílice (Stöber W. et al, 1968), pero con la diferencia de que se le incorpora un tensioactivo catiónico. Se combina así el proceso de sol-gel, una técnica muy utilizada para preparar vidrios inorgánicos, con surfactantes catiónicos que permiten la obtención de estructuras ordenadas y monodispersas mediante la formación típica de micelas, que actuarán a modo de molde o plantilla y darán origen a la formación de poros (Ramírez M. et al, 2010; Zanella R.,

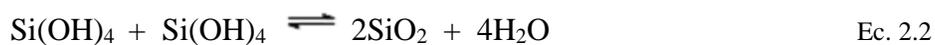
2012). El procedimiento estándar consiste en mezclar un precursor de silicato, generalmente tetraetilortosilicato (TEOS), con un surfactante catiónico, siendo el más utilizado el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), a una temperatura comprendida entre 30 y 60 °C en medio básico (pH = 11). Las nanopartículas se forman mediante el proceso de sol-gel catalizado en medio básico, según dos reacciones clave, hidrólisis y condensación (Wu S., 2013).

El proceso Sol-Gel parte de la obtención de un “sol” o suspensión de partículas coloidales o macromoléculas poliméricas de tamaño inferior a los 100 nm en un líquido. Habitualmente el sol es obtenido por la vía polimérica, lo cual implica la hidrólisis y condensación de precursores metalorgánicos. En el caso de la preparación de soles de sílice, el precursor más empleado es el tetraetilortosilicato (TEOS), cuyas reacciones de hidrólisis y condensación son las siguientes:

#### Reacción de hidrolisis



#### Reacción de condensación

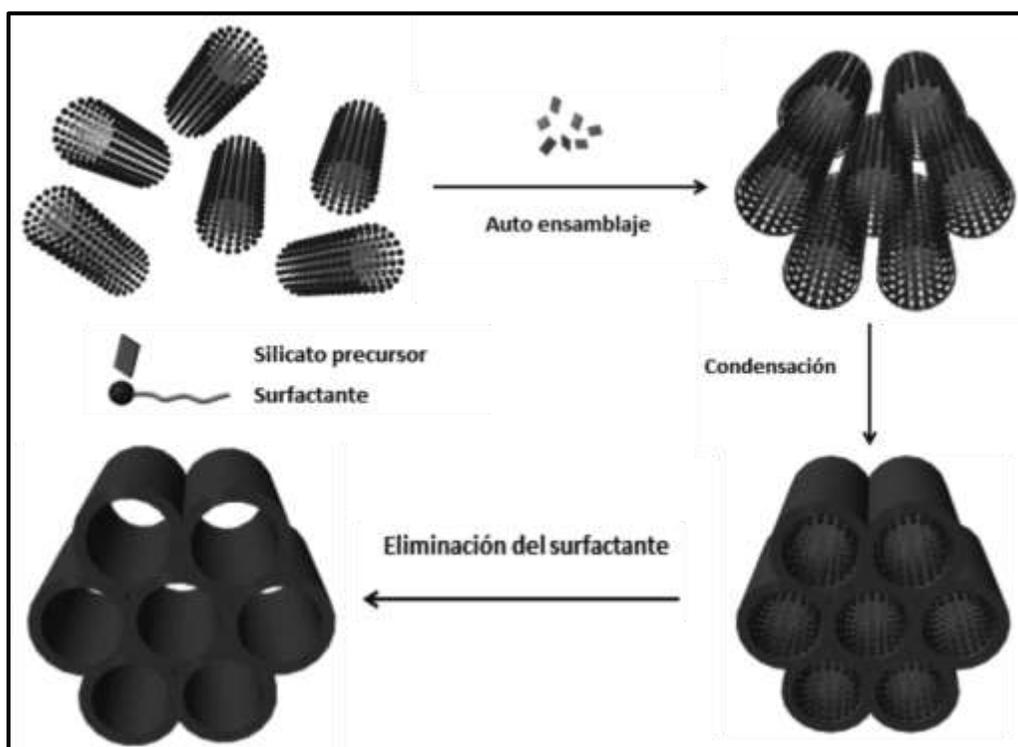


La primera etapa del proceso consiste en la hidrólisis del alcóxido (Ec 2.1). En esta etapa se obtiene una suspensión coloidal que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm a la vez que se forman grupos silanoles (Si-OH) y se libera el alcohol correspondiente (Tewodros A. et al, 2012). A continuación los grupos silanoles polimerizan por condensación (Ec 2.2), formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) con eliminación de agua y alcohol concomitante. En esta segunda etapa de condensación se forma un gel, más o menos compacto y denso (Ramírez M. et al, 2010; Zanella R., 2012). La presencia en esta fase de micelas, formadas por el surfactante es crítica ya que actúan a modo de molde y darán origen a la formación de los poros. En efecto, el surfactante catiónico atrae las cargas negativas de las especies de sílice, las cuales se concentran alrededor de las micelas formando una estructura de sílice tubular. La nanopartícula va aumentando de tamaño hasta que la carga neta negativa, que introducen las especies de sílice, es tan elevada que ésta deja de crecer.

Hay que señalar que el tamaño, la forma y la regularidad de las nanopartículas dependen de diversas variables como son la temperatura, la velocidad de adición, la agitación y la cantidad de catalizador ( $\text{OH}^-$  o  $\text{H}^+$ ), utilizado respecto a la de TEOS (Vivero E., 2010). De todos estos

factores se ha determinado que el que más afecta al tamaño de las nanopartículas es la proporción de base respecto a la cantidad de TEOS, seguido de la temperatura (Chiang Y. et al, 2011; Santamaría J. et al, 2008; Lin Y. et al, 2010).

La formación de las nanopartículas de sílice mesoporosa puede seguirse visualmente, ya que a medida que avanza la polimerización aumenta la turbidez de la suspensión de nanopartículas de sílice mesoporosa como consecuencia del crecimiento de éstas. Finalmente, se debe liberar el surfactante del interior de los poros. Para ello se pueden seguir tres métodos: reflujó en alcohol acidulado con ácido clorhídrico, un tratamiento con nitrato amónico o mediante calcinación a temperaturas entre (400 – 600) °C. Estos tratamientos permiten la rotura de la interacción electroestática que existe entre los grupos de la cabeza del surfactante catiónico y los silicatos aniónicos, lo que facilita la eliminación del surfactante en los mesoporos y la formación final de las nanopartículas mesoporosas. (Figura 2.11).



**Figura 2.11** Fases para la preparación de nanopartículas de sílice mesoporosa (Chiang Y. et al, 2011; Santamaría J. et al, 2008; Lin Y. et al, 2010).

### 2.2.5.5 Caracterización de nanopartículas de sílice

La caracterización de nanopartículas de sílice mesoporosa requiere determinar el tamaño, tanto de la nanopartícula y su morfología (Scott E., 2011). Los métodos más utilizados para

caracterizar nanopartículas son: dispersión de luz dinámica (DLS) coulter, microscopía electrónica de luz polarizada, microscopía electrónica de barrido (SEM), y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

### 2.2.5.5.1 Medición de tamaños de gota o dispersión de luz dinámica (DLS)

El tamaño de partícula se mide en una dispersión de luz dinámica (DLS), el instrumento es el diámetro de la esfera que se difunde a la misma velocidad que la partícula que se está midiendo. El sistema determina el tamaño midiendo primero el movimiento browniano de las partículas en una muestra usando dispersión de luz dinámica y luego interpretar un tamaño de esto utilizando las teorías establecidas. El movimiento browniano se define como: "El movimiento aleatorio de las partículas en un líquido debido al bombardeo por las moléculas que las rodean". Las partículas en un movimiento de líquido en torno al azar, y su velocidad de movimiento es usado para determinar el tamaño de la partícula. En la Figura 2.12 se puede observar las pequeñas partículas que se mueven con rapidez y las partículas grandes se mueven lentamente.

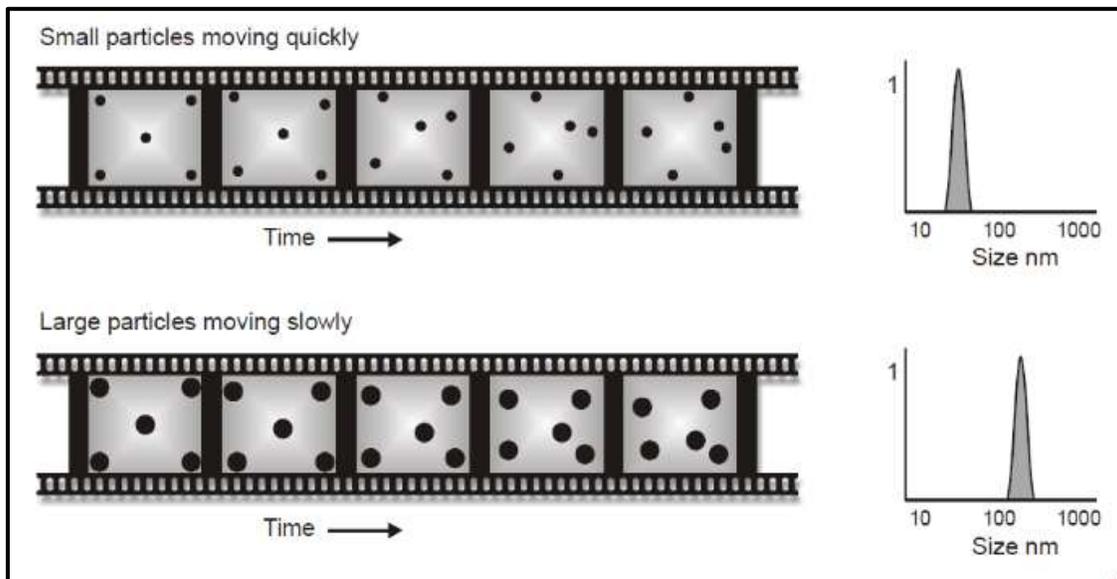
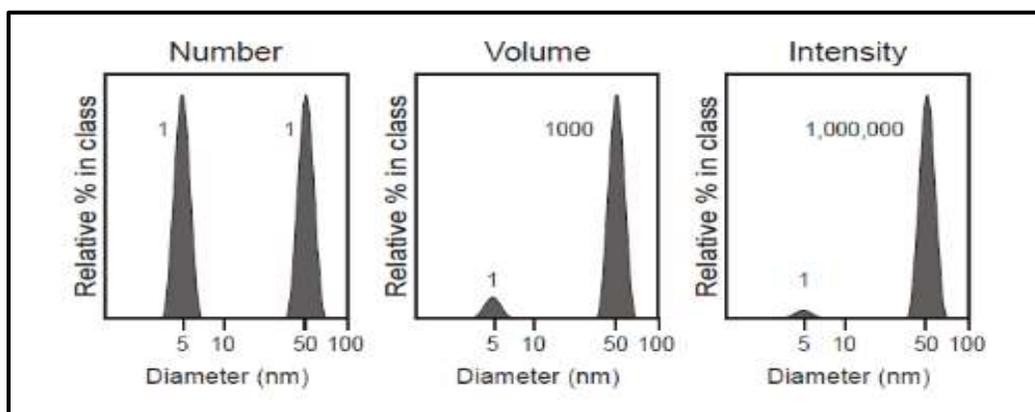


Figura 2.12 Movimiento de las partículas dentro de un líquido (Groverwood M., 2013).

Se sabe que las partículas pequeñas se mueven o se difunden más rápidamente en un líquido que las partículas más grande. Así que, si tenemos dos imágenes de la muestra separados por un intervalo corto de tiempo, podemos ver la cantidad de las partículas que se han movido y por lo tanto el cálculo de su tamaño. Si ocurre un movimiento mínimo de las partículas entre

las dos "imágenes" las partículas en la muestra pueden resultar muy grandes; de manera similar, si ocurre una gran cantidad de movimiento entre las dos imágenes, las partículas en la muestra pueden ser muy pequeñas. La técnica de dispersión de luz ha sido muy utilizada para caracterizar forma, tamaño y dinámica de nanopartículas de naturaleza química muy diversa. Es una técnica fisicoquímica empleada en la determinación de la distribución de tamaños de partículas en solución. La diferencia entre la intensidad, volumen y distribución de las partículas, existe una forma muy sencilla de describir la diferencia y es considerar un ejemplo que contiene sólo dos tamaños de partículas (5 nm y 50 nm), pero con el mismo número de cada tamaño partícula (Figura 2.13). El primer gráfico muestra el resultado de una distribución de partícula, entre dos picos del mismo tamaño (1:1), ya que hay igual número de partículas. El segundo gráfico muestra el resultado de una distribución de volumen, donde el área del pico para las partículas de 50 nm es 1000 veces más grande que las del pico de 5 nm (relación 1:1000). Esto es debido a que el volumen de una partícula de 50 nm es 1000 veces más grande que la partícula de 5 nm (Volumen de una esfera es igual a  $\frac{4}{3}\pi (r)^3$ ). El tercer gráfico muestra el resultado de una distribución de intensidad. El área del pico de las partículas de 50 nm se ha convertido en 1.000.000 de veces más grande que el pico para el de 5 nm (relación 1:1.000.000). Esto se debe a que las partículas grandes dispersan mucho más luz que las partículas pequeñas, la intensidad de la dispersión de una partícula es proporcional a la sexta potencia de su diámetro (de aproximación de Rayleigh).



**Figura 2.13** Distribución de nanopartícula. Mezcla que contiene igual número de partículas esféricas de 5 y 50 nm (Groveswood M., 2013).

Esta técnica permite estimar el tamaño de las nanopartículas tomándolas como un conjunto. De hecho, el valor obtenido es un promedio de toda la muestra, lo que permite estimar su polidispersidad. La obtención de una distribución estrecha se corresponde a una muestra

homogénea, mientras que la obtención de varios picos significa la existencia de diversas poblaciones de nanopartículas de distinto tamaño.

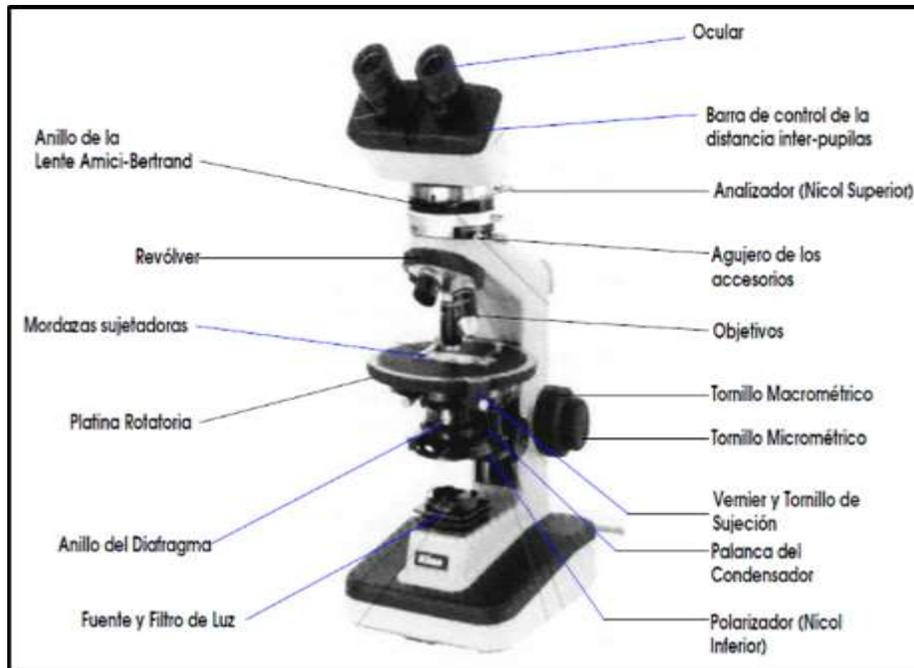
#### **2.2.5.5.2 Microscopía electrónica de luz polarizada**

La microscopía óptica de luz polarizada es un microscopio de campo claro al cual se le adicionan filtros que modifican la luz, esta técnica microscópica puede emplear tanto la luz transmitida como la luz incidente (trans-iluminación y epi-iluminación respectivamente).

La luz proveniente de una fuente estándar de iluminación vibra y se propaga en todas las direcciones, pero al pasar por un filtro polarizador las ondas y su campo eléctrico oscilan todos en un mismo plano. El polarizador es un dispositivo que solo deja pasar la luz que vibra en un plano determinado denominado eje de polarización. Muchos materiales tienen sus átomos uniformemente distribuidos en las tres direcciones principales del espacio y presentan una máxima simetría (cúbica o regular) o por el contrario, en algunos materiales sus átomos carecen de organización. Los primeros tienen las mismas propiedades ópticas, independientemente de la dirección en que se midan. Cuando la luz atraviesa sustancias con estas características, la velocidad es la misma en todas las direcciones y gracias a ello se denominan isótropos. Por el contrario, los materiales cuya organización cristalina es diferente (hexagonal, trigonal, tetragonal, rómbico, entre otras) poseen sus constituyentes dispuestos de manera asimétrica y varían según la dirección; en consecuencia el comportamiento de las ondas luminosas también son diferentes, denominándose anisótropos. La estructura interna de la muestra determina su comportamiento isótropo o anisótropo (Narváez D., 2013). En la Figura 2.14, se detallan las partes de un microscopio.

Este microscopio facilita la investigación de las propiedades ópticas y es ideal para observar y fotografiar aquellos elementos que son visibles gracias a la anisotropía, de allí su uso en cristalografía; sin embargo, también se emplea para estudiar el carácter birrefringente de muchas estructuras celulares anisótropas.

El contraste de la imagen se observa gracias a la interacción de la luz polarizada con los elementos birrefringentes del espécimen que producen las dos ondas refractadas, cada una de ellas polarizada en planos perpendiculares.



**Figura 2.14** Partes de un microscopio de luz polarizada (Narváez D., 2013).

Una vez que las ondas de luz salen del espécimen lo hacen de manera desfasada, pero son recombinadas al pasar por otro filtro o filtro analizador. De esta manera, el microscopio de luz polarizada permite el estudio comparativo entre minerales tomando en cuenta la adsorción del color e índices de refracción. El 90% de las sustancias sólidas son anisotrópicas y como materiales isotrópicos se pueden enumerar una variedad de gases, líquidos y cristales.

#### 2.2.5.5.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (scanning electron microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. La microscopía SEM permite el estudio de la morfología y composición de materiales físicos y biológicos. Es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen (Dykstra M., 1992) (Figura 2.15).

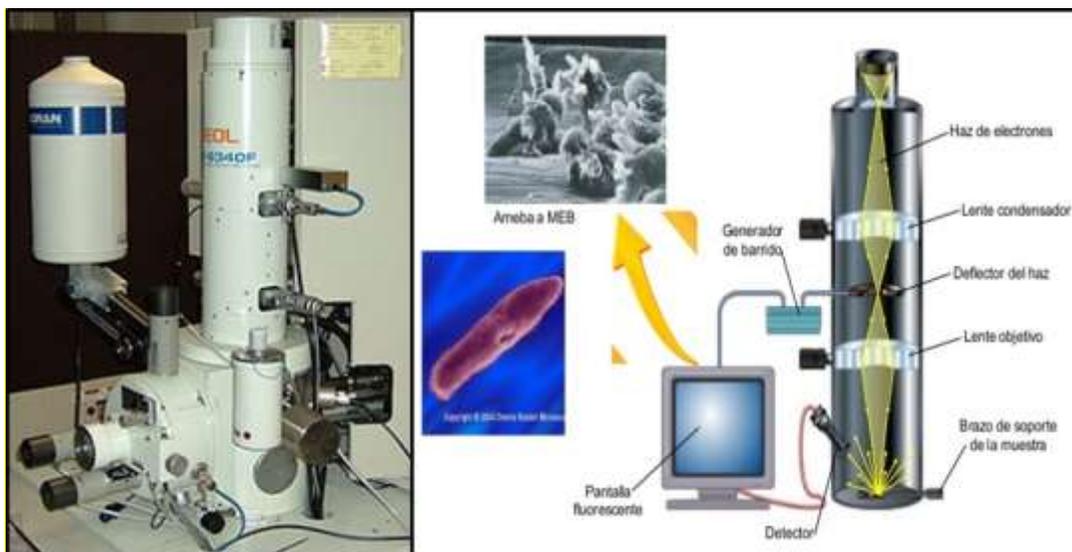
Un microscopio electrónico de barrido consta esencialmente de las siguientes partes:

- Una unidad óptica-electrónica, que genera el haz que se desplaza sobre la muestra.

- Un porta objetos, con distintos grados de movimientos.
- Una unidad de detección de las señales que se originan en la muestra, seguida de un sistema de amplificación adecuado.
- Un sistema de visualización de las imágenes (tubo de rayos catódicos).
- Un sistema de vacío, un sistema de refrigeración y un sistema de suministro eléctrico, relativamente similares a los del MET.
- Un sistema de registro fotográfico, magnético o de video.
- Un sistema de procesamiento de la imagen con ayuda computacional (optativo).

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas.

Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ( $\sim 1$  nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.



**Figura 2.15** Microscopio electrónico de barrido (Dykstra M., 1992).

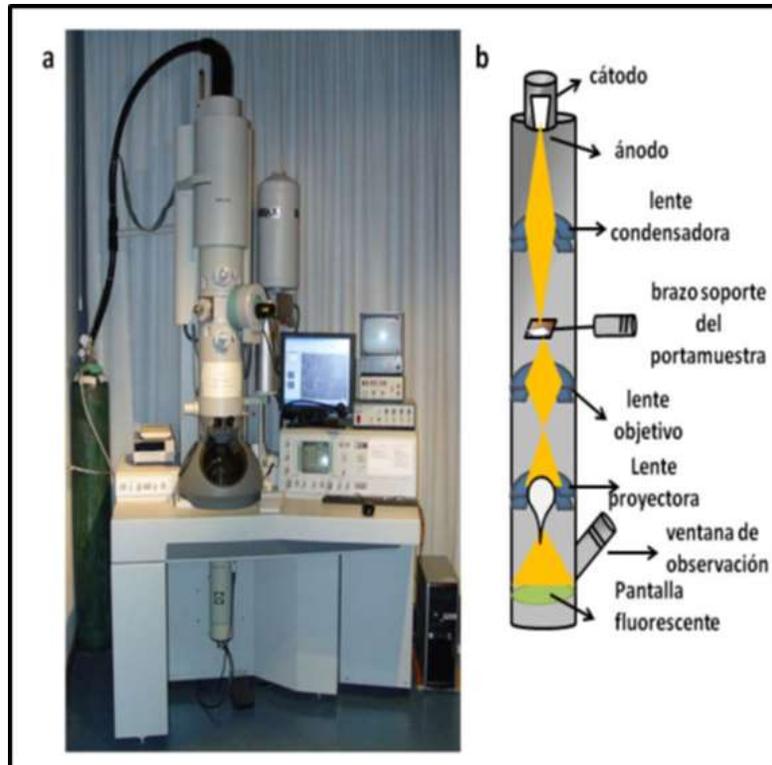
La preparación de las muestras es relativamente sencilla las principales características son: muestra sólida, conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.

#### **2.2.5.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) permite determinar la estructura interna de los materiales, incluyendo los biológicos, produciendo imágenes precisas de nanomateriales, nanotubos y nanopartículas. En un microscopio electrónico de transmisión (TEM) un haz de electrones es acelerado y enfocado sobre una muestra, de manera tal que al impactar con la misma genera señales directamente relacionadas con la estructura y morfología de la muestra observada. La interacción entre el haz incidente y los átomos de la muestra produce, entre otros, electrones dispersados, los cuales son captados por un detector para construir una imagen en dos dimensiones. El microscopio electrónico de transmisión (TEM) (determina el tamaño del núcleo metálico). El microscopio electrónico utiliza como fuente de iluminación un haz de electrones generados por un filamento de tungsteno, el cual es acelerado por la aplicación de un voltaje de 100 kV o más (hasta valores de 1 MV) y que es dirigido a través de la muestra mediante diferentes lentes electromagnéticas. Los electrones atraviesan la muestra, se dispersan al pasar a través de ella y se enfocan con un lente objetivo, para luego amplificarse en un lente y construir una imagen del objeto. Las muestras a observar por esta técnica deben poseer espesores menores a 200 nm. El TEM presenta dos ventajas con respecto a otras microscopías: primero, posee un factor de magnificación de 50 a 106 segundos, posee la capacidad de proporcionar una imagen e información acerca del patrón de difracción de la muestra en una misma medida (Cao G. y Wang Y., 2011). El sistema de lentes electromagnéticas está formado por la lente objetivo, la lente condensadora y la lente proyectora (Figura 2.16.a y 2.16 b).

El TEM está constituido por las siguientes partes: un cañón de electrones, un sistema de lentes magnéticas y una pantalla fluorescente (Figura 2.16). Los componentes están ensamblados en una columna vertical, la cual está en condiciones de alto vacío (entre  $10^{-3}$  y  $10^{-7}$  Torr). El cañón de electrones es la fuente emisora del haz de electrones que está ubicado en la parte superior de la columna, donde se aceleran los electrones al aplicar voltajes de 100 a 1000 kV, para luego ser enfocados por las lentes.

La alta magnificación y resolución de los equipos de TEM son el resultado de las pequeñas longitudes de onda,  $\lambda$ . La resolución del microscopio alcanza valores de 0,2 nm.



**Figura 2.16** a) Fotografía del TEM del centro atómico bariloche y b) esquema básico de un TEM (Cao G. y Wang Y., 2011).

### **CAPÍTULO 3: MARCO METODOLÓGICO**

En este capítulo daremos a conocer la línea de investigación en la que está enfocado el presente trabajo, además del diseño sistemático de la investigación y selección de la población y muestra que permitirá llevar a cabo el estudio investigativo.

#### **3.1. Tipo de estudio y de investigación**

La presente investigación corresponde a un estudio de Laboratorio.

La investigación contempla, experimentos a temperatura ambiente, entre ellos: selección del surfactante adecuado para formular la emulsión, la cual consiste en formular emulsiones agua en aceite (w/o) a diferentes concentraciones molares. Una vez preparada las emulsiones, estas serán sometidas en un analizador de tamaños de gota, verificación del fenómeno de emulsión espontánea a través del método de la gota, confirmación de presencia o ausencia de cristales líquidos, todo esto; para garantizar tamaños de gotas muy pequeños en el orden de 2 a 50 nm, tamaño deseado para sintetizar las nanopartículas de sílice. El proceso de síntesis de las nanopartículas de sílice, será llevado a cabo a través del proceso de reacción Sol gel, usando una mezcla de surfactantes (emulsión agua en aceite (w/o)) como una estructura de soporte o molde para la agregación de las nanopartículas de sílice, lo que refleja la forma, tamaño, y distribución de tamaños de partícula. La caracterización de las nanopartículas de sílice, se realizará a través de las siguientes técnicas instrumentales: microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El tipo de investigación utilizada para el desarrollo de este trabajo es de tipo Explicativo, y está enfocado en obtener nanopartículas de sílice sintetizadas a través del proceso de reacción sol gel, usando una emulsión agua en aceite w/o como una estructura de soporte o molde para el control de tamaños de la nanopartícula.

#### **3.2. Diseño de la investigación**

Desde hace una década las nanopartículas de sílice mesoporosa han atraído la atención de la comunidad científica. Este hecho es debido a sus excepcionales propiedades físico-químicas como son su resistencia mecánica, estabilidad química, biocompatibilidad y versatilidad sintética. Estas nanopartículas están constituidas por una matriz de sílice y se caracterizan

por la estructura de un diámetro comprendido entre los 2 y 50 nm. Esta singularidad proporciona a estas nanopartículas dos dominios diferenciados: una superficie externa y otra interior. Las posibilidades que abren estas propiedades las hacen idóneas para ser utilizadas en un amplio campo de aplicaciones que van desde la biotecnología y nanomedicina a la ciencia de los materiales.

En vista al gran interés que las nanopartículas de sílice han despertado en la Agroindustria, y pensando siempre en el desarrollo de trabajos de ciencia y tecnología, que garanticen y desdoble la complejidad de los fenómenos involucrados, esta investigación se basa en obtener nanopartículas de sílice, como un agente de adsorción nutricional para las plantas (producto que libera nutrientes a los cultivos) y que a su vez libera un mineral primario rico en silicio para la agricultura. Su aplicación práctica a nivel agroindustrial será vía fertilización foliar, el cual trata de rociar el producto disuelto en agua directamente sobre las hojas de las plantas. Todo esto; con la intención de difundir los resultados de estudios realizados sobre el avance tecnológico y las actividades de innovación, tal que, permita aprovechar las experiencias relevantes de investigadores, así, como promover el trabajo académico y la exploración de nuevas propiedades aún desconocidas en el mundo de la nanotecnología.

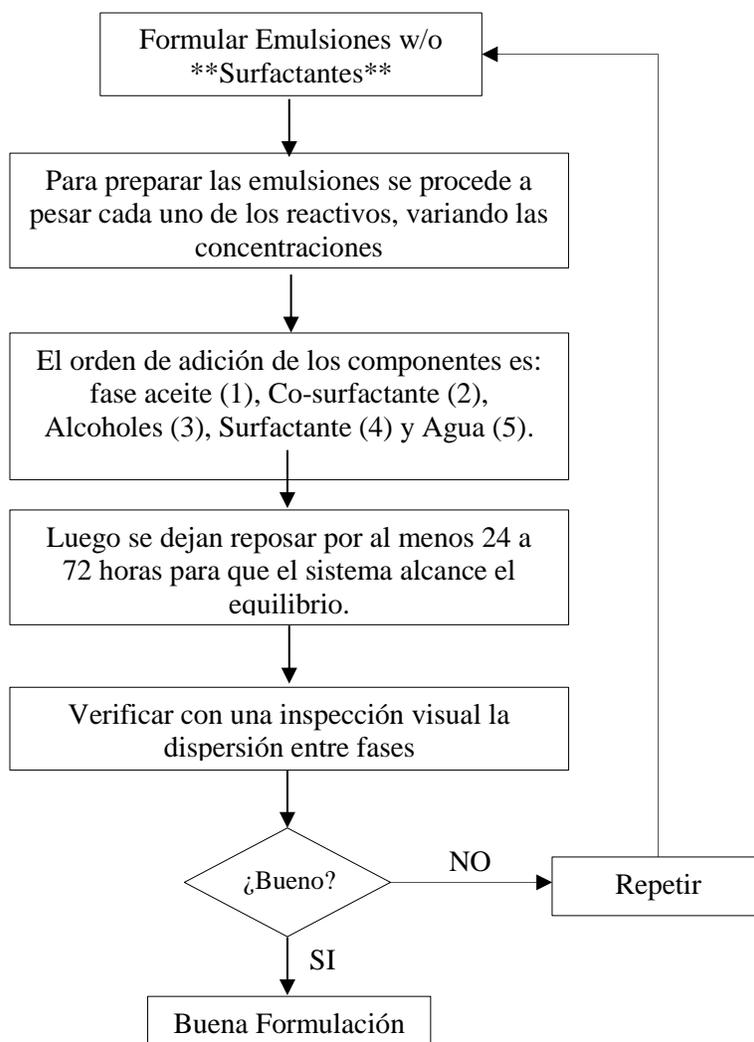
En esta parte se muestra los procedimientos metodológicos a utilizar con el fin de darle solución a los requerimientos planteados en los objetivos del Trabajo.

### **3.2.1 Metodología experimental**

A continuación, se presenta en detalle cada una de las etapas de la ejecución, ordenadas de acuerdo al desarrollo sistemático de la investigación y siguiendo las distintas actividades que han permitido el cumplimiento de cada uno de los objetivos trazados.

#### **3.2.1.1 Seleccionar los surfactantes apropiados de acuerdo al proceso de dispersión para formar emulsiones agua en aceite (w/o).**

La selección de los surfactantes adecuados para formular las emulsiones agua en aceite w/o, consiste en preparar emulsiones a diferentes concentraciones molares de cada uno de los reactivos, siguiendo el procedimiento descrito en la Figura 3.17.



**Figura 3.17** Procedimiento para la selección de los surfactantes apropiados de acuerdo al proceso de dispersión para formar emulsiones agua en aceite (w/o).

#### Reactivos a utilizar:

**TEOS (Tetraetilortosilicato):** como una fuente de sílice (Precursor), grado analítico de la casa Sigma Aldrich.

**C<sub>7</sub> (Heptano):** como fase aceite

**SDS (Dodecil Sulfato de Sodio):** surfactante aniónicos grado analítico de la casa Merk.

**EON-4, EON-6, EON-10 (Noni fenol etoxilados de 4 moles, 6 moles y 10 moles):** co-surfactantes no iónicos, grado analítico de la casa Merk.

**1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol:** alcoholes, grado analítico de la casa Merk.

**NH<sub>4</sub>OH (Hidróxido de amonio):** como catalizador, grado analítico de la casa Merk, y

**H<sub>2</sub>O:** agua destilada.

### **3.2.1.2 Formular sistemas surfactante – agua – aceite ideales para el desempeño del proceso de emulsión espontánea.**

Una vez seleccionado los surfactantes adecuados para formular las emulsiones agua en aceite w/o. Pasamos al proceso de verificación de emulsión espontánea a través del método de la gota. Este método es de baja energía, es decir; la emulsión espontánea permite hacer emulsiones sin introducir agitación externa y es un fenómeno importante, desde el punto de vista científico e industrial que tiene lugar cuando agua y aceite entran en contacto.

El procedimiento consiste en colocar con una pipeta pasteur una gota de aceite (emulsión formulada) en contacto con una gota de la fase acuosa (agua). En el aceite se mezclan los surfactantes y alcoholes en diferentes proporciones de acuerdo con cada sistema. La clasificación de cada sistema para el proceso de emulsión espontánea fue por inspección visual y se hizo de manera práctica en: muy bueno, bueno, regular y malo. Para el sistema muy bueno, apenas se colocan en contacto ambas gotas y se observa la aparición de un color blanquecino, a veces con movimiento persistente. Esto ocurre durante aproximadamente 10 min., que es el tiempo elegido para el estudio de todos los sistemas. En el sistema bueno, cuando transcurren 10 s, se observa la aparición del color blanquecino, y también persiste por 10 min. En algunos casos puede observarse o no, movimiento en las gotas. El caso regular muestra cierta evidencia de emulsión mediante un color ligeramente blanquecino, después del contacto intergota, transcurrido 1 min o más. En este caso no hay movimiento en las gotas. El sistema malo muestra muy poca o ninguna evidencia de emulsión espontánea. Este método representa un ahorro en reactivos y proporciona la información adecuada sobre la emulsión del sistema.

Los sistemas fueron observados por un microscopio óptico digital modelo: vms-004 marca: veho (Figura 3.18), sensor de imagen de 1.3 mega pixels (interpolated to 2M), resolución de captura de video: 1600x1200, 1280x1024, 1280x960, 1024x768, 800x600, 640x480, 352x288, 320x240, 160x120, rango de enfoque Enfoque manual de 10 mm a 500 mm,

sistema operativo de Windows2000/XP/Vista/Win7/Mac, idioma del menú: español, paquete del software: microcaptura con la función de medición y calibración



**Figura 3.18** Microscopio óptico digital. Ubicado en el laboratorio de petróleo, hidrocarburos y derivados (PHD). Departamento de Química de la Universidad de Carabobo.

Además, se estudió la distribución y el tamaño de gota para el sistema emulsionado, mediante un analizador de tamaño de partícula por difracción de luz dinámica en un equipo Zetasizer.



**Figura 3.19** Analizador de tamaño de partícula o tamaño de gota por difracción de luz dinámica. Equipo zetasizer nano modelo: ZS90 marca: malvern. Disponible en las instalaciones de Intequin

Nano modelo: ZS90 marca: malvern, software: malvern zetasizer, el cual posee un rango de medición entre 0,3 nm a 5000 nm y se observa en la Figura 3.19.

El ZS90 utiliza la técnica de dispersión de luz dinámica para medir el tamaño de una amplia gama de materiales en el rango de tamaño de 0.3 nm a 5000 mn. La técnica de medición es absoluta, no se requiere de calibración y la propia medición es simple. Los resultados son precisos y repetibles. Proporciona la capacidad de medir tres características de las partículas o moléculas en un medio líquido: tamaño de partícula, potencial zeta y peso molecular.

Para realizar el análisis en el equipo, es importante tomar en cuenta que las muestras a medir deben ser totalmente transparentes, en caso contrario, diluir hasta una concentración de  $7 \times 10^{-5}$  g/mL. Al inicio se le proporciono al programa característica de la emulsión como el índice de refracción de la fase externa. Se agrega una parte de la emulsión en la celda y luego esta se coloca en el soporte del módulo universal (Figura 3.19). Seguidamente, siguiendo la secuencia del programa se le asigna los siguientes datos: nombre del análisis, tipo de celda, material dispersante, temperatura, y por ultimo star, para iniciar el barrido de la medición. Posteriormente, se realizó un barrido con la muestra para calibrar el equipo e inmediatamente se realizó la toma de la distribución del tamaño de gotas en el analizador de tamaño de partículas. Esta etapa se ejecutó, utilizando un programa cuyo nombre es malvern zetasizer, en la Figura 3.20, se observa la ventana del programa abierto y corrida de la medición.

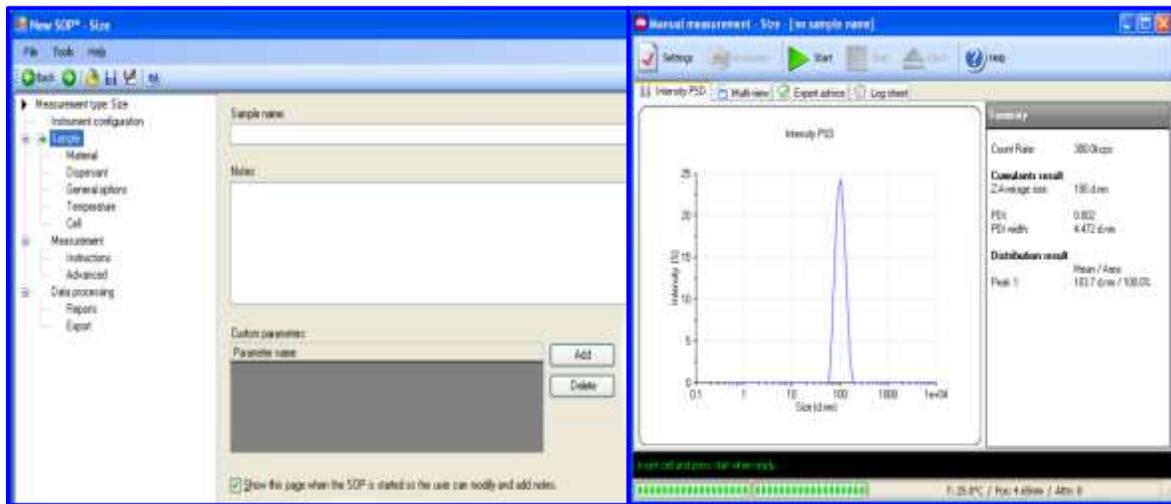


Figura 3.20 Ventana principal del programa zeta sizer para introducir los datos de los sistemas a medir y resultado final de una corrida de una medición completa arrojado por el sistema.

### 3.2.1.3 Estudiar la presencia de cristales líquidos en la mezcla de surfactantes formulados.

Se utilizó un microscopio óptico con luz polarizada, marca: motic, modelo: BA310POL disponible en el laboratorio CIMBUC de la Universidad de Carabobo (Figura 3.21). Este equipo posee dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, colocados en extremos opuestos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de lentes que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Las lentes del microscopio están dispuestas de forma que el objetivo se encuentre en el punto focal del ocular. Cuando se mira a través del ocular se ve

una imagen virtual aumentada de la imagen real. El aumento total del microscopio depende de las longitudes focales de los dos sistemas de lentes. Además, el microscopio tiene instalada una cámara digital conectada a un computador para obtener imágenes digitales.



**Figura 3.21** Microscopio óptico conectado al computador para obtener la imagen digital. Ubicado en el laboratorio de instrumentación, materiales, caracterización y óptica. FACYT – Física. Universidad de Carabobo.

Para observar los cristales líquidos de cada una de las emulsiones formuladas en el microscopio óptico de luz polarizada (Figura 3.21), consistió en colocar una gota de la emulsión a analizar con la ayuda de una pipeta pasteur sobre un porta objeto, y se siguieron los siguientes pasos para el uso correcto del microscopio óptico con luz polarizada. Las imágenes se tomaron con un aumento de 100x y 400x.

- 1.-Quitar la funda protectora del microscopio.
- 2.-Enchufar el microscopio.
- 3.-Colocar en primera instancia el objetivo de menor aumento para lograr un enfoque correcto. Este paso es muy importante y se debe realizar siempre, ya que permitirá la observación de una panorámica del porta objeto y la ubicación de áreas de interés para su análisis posterior.
- 4.-Subir el condensador utilizando el tornillo correspondiente.
- 5.-Colocar el porta objeto sobre la platina rotatoria, con el cubre-objetos hacia arriba y sujetándola con las pinzas.

- 6.-Colocar la lámpara en la posición correcta y encenderla.
- 7.-Enfoque el porta objeto mirando a través del ocular y lentamente mueva el tornillo macrométrico.
- 8.-Gire o mueva el porta objeto en diferentes ángulos y haga sus observaciones. Fije el porta objeto en el sitio donde debe seguir observando a mayor aumento.
- 9.-Cambie al objetivo de mediano aumento (10x a 400x) y para lograr el enfoque siga moviendo lentamente el tornillo macrométrico. Al cambiar de objetivo, la imagen debe estar ligeramente enfocada gracias a que la mayoría de microscopios son para focales, es decir, una vez logrado el primer enfoque, al pasar al objetivo de aumento inmediato superior la imagen queda en un foco aproximado y solo se debe realizar un ajuste.
- 10.-Realice la observación y haga sus anotaciones. Determine cuál es la estructura que va a observar a mayor aumento y colóquela en el centro del campo.
- 11.-Cambie al objetivo de mayor aumento. Si realizó el enfoque de manera correcta con el objetivo anterior, al colocar el objetivo de mayor aumento la imagen solo se debe enfocar girando única y lentamente el tornillo micrométrico. Nunca se debe utilizar el tornillo macrométrico con los objetivos de mayor aumento, pues al estar éste muy cerca del preparado, se corre el riesgo de partirlo. Si al pasar al objetivo de mayor aumento se pierde el enfoque es recomendable verificar si el cubreobjetos esta hacia arriba. Si la lámina se coloca invertida, no se podrá lograr el enfoque con este objetivo. Comience nuevamente con los enfoques a menores aumentos y repita la operación desde el principio.
- 12.-Al lograr el enfoque con el objetivo de mayor aumento se debe realizar la observación moviendo constantemente el tornillo micrométrico para variar los planos de enfoque. De igual manera, abra o cierre el diafragma para regular la intensidad de la luz y mejorar el contraste. Haga sus observaciones.
- 13.-Una vez finalizada la observación, se deja el objetivo de menor aumento para retirar más fácilmente el preparado histológico.
- 14.-Se retira el porta objeto y colóquelo en el porta-láminas.

15.-Se apaga la lámpara, la desenchufe y se deja el cable alrededor del microscopio, de manera holgada y sin apretarlo.

16.-Por último se cubre el microscopio con la funda protectora.

#### **3.2.1.4 Sintetizar nanopartículas de sílice a través del método sol gel**

Una vez preparada las emulsiones, estas serán utilizadas como una estructura de soporte o molde para la agregación de las partículas en el proceso de síntesis de las nanopartículas de sílice, el mismo será llevado a cabo a través del proceso de reacción Sol gel (Figallo R., 2010).

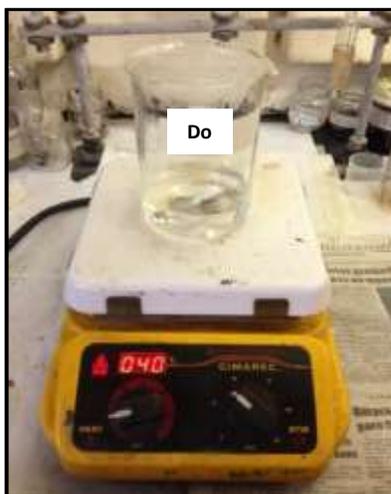
##### **3.2.1.4.1 Condiciones de reacción**

- La reacción de síntesis de sílice se llevó a cabo en medio básico, por lo que es necesario elevar el pH de los sistemas escogidos con ayuda de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) hasta alcanzar un grado de acidez (9 – 10).
- Se preparó  $(100,0000 \pm 0,0001)$  g de emulsión tomando en cuenta la proporción Agua/Aceite de 0,8600:7,7760 (% peso) por lo que el peso de fase acuosa es de  $(9,9580 \pm 0,0001)$  g y el de fase oleosa es de  $(90,0420 \pm 0,0001)$  g.
- Para la síntesis se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS) y su proporción con respecto al agua fue fijada 0,0480 moles de agua por cada 0,0048 moles de TEOS (0,0480:0,0048), tomando en cuenta esta relación se obtuvo que es necesario medir  $(1,10 \pm 0,10)$  mL de TEOS para llevar a cabo la reacción.

##### **3.2.1.4.2 Montaje experimental y protocolo**

- Se calentó la fase acuosa (agua destilada) hasta su punto de ebullición y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se midió el pH de la fase acuosa, agregando  $\text{NH}_4\text{OH}$  hasta  $\text{pH}=9$ .
- Luego se preparó los  $(100,0000 \pm 0,0001)$  g de emulsión. En el cual el peso de la fase oleosa es de  $(90,0420 \pm 0,0001)$  g (emulsión agua en aceite (w/o)) y la fase acuosa es de  $(9,9580 \pm 0,0001)$  g y se colocó en un vaso de precipitado tapado con papel de aluminio. Se dejó en agitación continua por una hora a  $40^\circ\text{C}$  dentro de un baño de maría para garantizar el calentamiento.

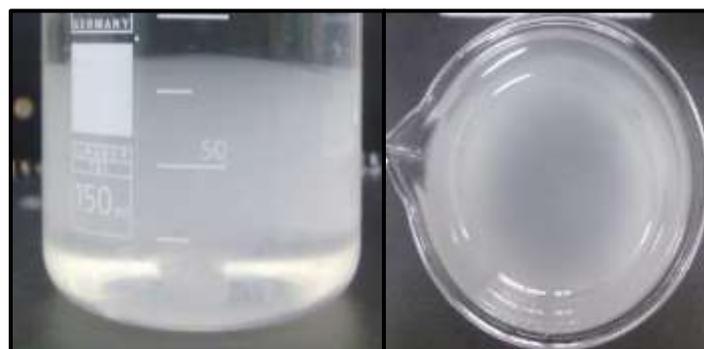
- Luego, se añadió el volumen (1,10 mL) de TEOS con ayuda de una micropropipeta y se dejó en continua agitación por 6 horas, manteniendo la temperatura en 40 °C (Figura 3.22).



**Figura 3.22** Montaje experimental: Síntesis de reacción sol- gel: asistido por una emulsión agua en aceite (w/o) sistema Do, utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. En agitación continua durante 6 horas y manteniendo la temperatura a 40°C.

#### 3.2.1.4.3 Protocolo post-síntesis

- Cuando la reacción se llevó a cabo, se dejó sedimentar el contenido del vaso de precipitado por 24 horas, a temperatura ambiente, preferiblemente dentro de la campana (Figura 3.23).



**Figura 3.23** Producto final de la síntesis de reacción sol- gel: asistido por una emulsión agua en aceite (w/o) sistema Do, utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. El producto final presenta un aspecto viscoso.

- Luego se dejó vaporizar el contenido del vaso de precipitado por 6 horas a 50 °C hasta que la solución gelificada se tornó de forma sólida y libre de humedad (Figura 3.24).



**Figura 3.24** Producto final de la síntesis de reacción sol- gel asistido por una emulsión agua en aceite (w/o) sistema Do, sometido a un proceso de vaporización a 50°C durante 6 horas.

- Al siguiente día se le agregó etanol al recipiente lo suficientemente para cubrir todo el sólido y se agitó para luego dejar reposar por 5 min y después extraer el líquido sobrenadante. Este procedimiento se realizó al menos 5 veces para asegurar la mayor extracción de los compuestos orgánicos remanentes de la síntesis de reacción.
- Al finalizar los lavados con etanol, se transvasó el contenido del vaso de precipitado a una cápsula de porcelana y se dejó enfriar a temperatura ambiente dentro de la campana.
- Por último, se colocaron las cápsulas de porcelana de cada uno de los ensayos (rotulados) en una mufla para ser calcinadas a 600 °C por tres horas (Figura 3.25). La tasa promedio de aumento de temperatura fue de 10 °C/min. Al finalizar la calcinación, los ensayos se rotularon nuevamente para ser dispuestos para la caracterización de las nanopartículas de sílice obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).



**Figura 3.25** Nanopartículas de sílice calcinadas: producto final de la síntesis de reacción sol- gel asistido por una emulsión agua en aceite (w/o) sistema Do, sometido a calcinación en una mufla a 600°C durante 3 horas con una tasa promedio de aumento de temperatura de 10 °C/min.

### **3.2.1.5 Caracterizar nanopartículas de sílice empleando técnicas instrumentales**

#### **3.2.1.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies. Así, un análisis por microscopía electrónica es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido. En un microscopio electrónico de barrido SEM se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales electrones retrodispersados, electrones Auger, electrones secundarios, rayos X, etc. La señal tanto de los electrones secundarios como de los retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona enfocada.

El método de preparación de la muestra para SEM consiste en dispersar la misma sobre una cinta adhesiva de doble capa adherida al porta muestras, para asegurar un fino recubrimiento. Puesto que los materiales utilizados en esta tesis no son conductores, se ha metalizado la superficie de estas muestras para asegurar suficiente conductividad y evitar la creación de cargas eléctricas en la superficie que podrían deteriorar la calidad de imagen. La metalización se realizó utilizando la técnica de metalización a vacío recubriendo las muestras con una fina capa de oro. A través de la técnica de microscopía electrónica de barrido, podemos extraer los análisis espectroscopia de energía dispersiva (EDX); proporcionándonos información acerca de la composición química de las partículas, ya que cuando la muestra es irradiada con un haz de electrones se generan rayos X que pueden ser detectados. El espectro de EDX se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo (minutos) y permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material.

El instrumento empleado para SEM fue un microscopio JEOL6300 provisto de un sistema de microanálisis por energía dispersiva. Instruments LINK-ISIS. Equipo ubicado en las instalaciones de INTEVEP.

### **3.2.1.5.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La microscopía de transmisión electrónica (TEM) permite visualizar directamente la estructura y tamaño de una nanopartícula en concreto o de un conjunto de ellas. De forma visual es posible determinar si la muestra es morfológicamente homogénea. El microscopio TEM el haz de electrones atraviesa la muestra. Cuando el haz interacciona con la muestra, la lente objetivo situada debajo y alrededor de la muestra focaliza los haces dispersados y forma la imagen.

El método de preparación de muestra para TEM el método elegido fue el de muestra soportada sobre rejilla. Consiste en preparar una suspensión del material a estudiar y depositar una gota sobre una rejilla de cobre que está recubierta por una película de carbón amorfo agujereada, así algunas partículas quedaran parcialmente localizadas en los agujeros de forma que podrán ser estudiadas sin interferencia alguna.

El instrumento empleado para TEM se empleó un Philips CM 300 FEG system con un voltaje de operación de 100 KV. Equipo ubicado en las instalaciones de INTEVEP

### **3.3 Población y muestra**

El diseño de la síntesis de las nanopartículas de sílice, se basa en el proceso de reacción Sol gel, usando una mezcla de surfactantes como una estructura de soporte o plantilla micelar para el crecimiento y agregación de las partículas, lo que refleja la forma, tamaño, y distribución de tamaño de partículas. La síntesis se llevara a cabo en una emulsión agua en aceite, donde la fase externa es aceite y la fase dispersa es agua, con una muestra única se utiliza tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de la sílice, grado analítico de la casa Sigma Aldrich y su proporción respecto al agua fijada en 0,0480 moles de agua por cada 0,0048 moles de TEOS, ( $H_2O/TEOS$ ) 0,0480:0,0048. Para el cálculo de las proporciones de cada una de las emulsiones formuladas agua en aceite (w/o) es de 0,8600:7,7760, preparados a un peso total de  $(100,0000 \pm 0,0001)$  g, y así, llevar a buen término la caracterización.

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se presentan los resultados y discusiones obtenidos durante el desarrollo de la síntesis de nanopartículas de sílice a través de emulsiones agua en aceite (w/o), cumpliendo así, el orden de los objetivos planteados de las fases metodológicas de esta investigación.

### 4.1 Seleccionar los surfactantes apropiados de acuerdo al proceso de dispersión para formar emulsiones agua en aceite (w/o).

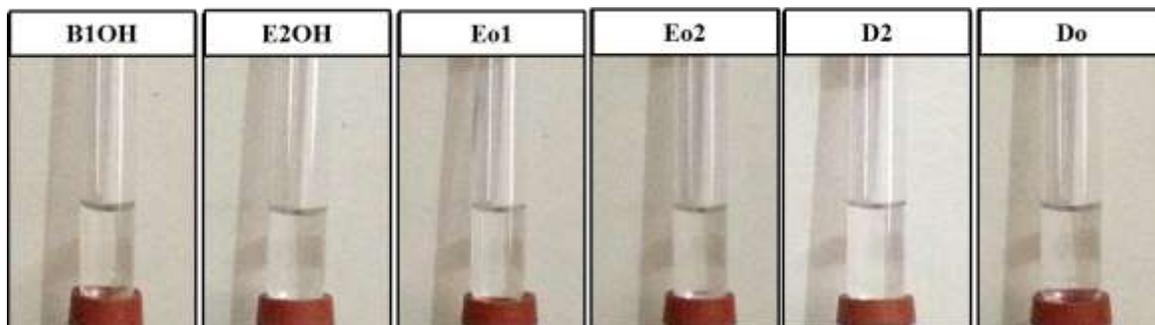
La selección de los surfactantes adecuados para formular las emulsiones agua en aceite (w/o), se llevó a cabo según el procedimiento descrito en el Figura 3.17. Se prepararon las emulsiones a diferentes concentraciones molares para cada uno de los reactivos y se obtuvieron los siguientes resultados Tabla 4.1, las cuales van a ser usadas como molde o plantilla para la síntesis de las nanopartículas de sílice a través del proceso de reacción sol gel.

**Tabla 4.1** Emulsiones agua en aceite (w/o) formuladas.

SISTEMA B1OH					
CONC	ACEITE	SURFACTANTE 1	ADITIVO 1	SURFACTANTE 4	H2O
(% p/p)	77,5	2,5	15	2,5	2,5
SISTEMA E2OH					
CONC	ACEITE	SURFACTANTE 3	ADITIVO 2	SURFACTANTE 4	H2O
	85,5	2,5	7	2,5	2,5
SISTEMA Eo1 y Eo2					
CONC	ACEITE	SURFACTANTE 3	ADITIVO 3	SURFACTANTE 4	H2O
(% p/p) Eo1	90,5	2,5	2,5	2	2,5
(% p/p) Eo2	90	2,5	2,5	2,5	2,5
SISTEMA D2					
CONC	ACEITE	SURFACTANTE 2	ADITIVO 2	SURFACTANTE 4	H2O
(% p/p)	91	2,5	2,5	1,5	2,5
SISTEMA Do					
CONC	ACEITE	SURFACTANTE 2	ADITIVO 3	SURFACTANTE 4	H2O
(% p/p)	90	2,5	2,5	2,5	2,5

Cada emulsión fue evaluada siguiendo el procedimiento descrito en la Figura 3.17. Los resultados de la observación visual nos permitieron clasificar de manera fácil el trabajo del proceso de emulsión espontánea. El mismo fue corroborado por microscopía óptica y difracción de luz dinámica a través de un analizador de tamaños de gota o partícula (4.2).

En la Figura 4.26 por inspección visual podemos decir; que la mezcla de los surfactantes para formular las emulsiones agua en aceite (w/o) presentan muy buena dispersión entre las fases, no se observa separación de fases y las emulsiones son totalmente transparentes; lo que nos revela transferencia de masa entre ambas fases al entrar en contacto y difusión entre fluidos o gotas de agua. En este caso clasificamos las emulsiones como sistemas buenos.



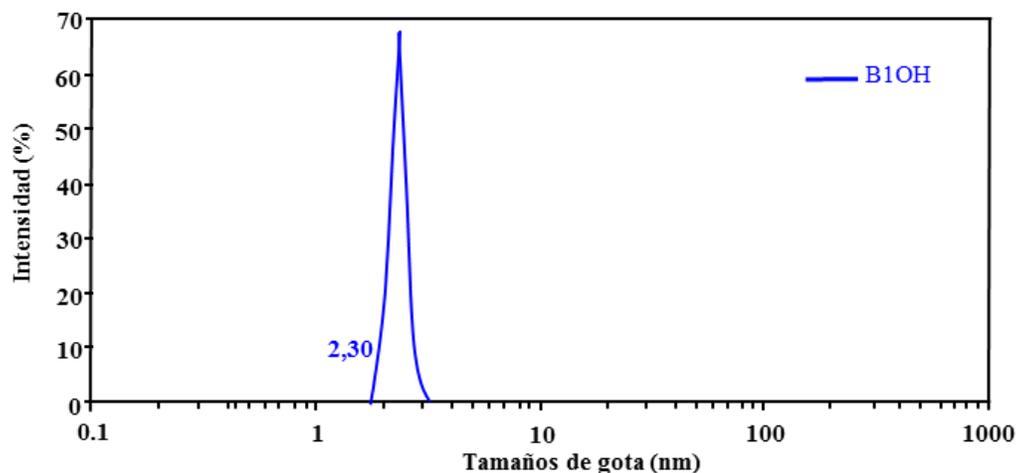
**Figura 4.26** Sistema de emulsiones agua en aceite (w/o) formuladas para la síntesis de nanopartículas de sílice a través del proceso de reacción sol-gel. Sistemas clasificados como emulsiones buenas

Para justificar el desempeño de la emulsión espontánea, se procedió a analizar la distribución de tamaños de gota para cada sistema, mediante un analizador de tamaño de partícula por difracción de luz dinámica en un equipo zetasizer nano modelo: zs90 marca: malvern, software: malvern zetasizer, el cual posee un rango de medición entre 0,3 nm a 5000 nm, garantizando tamaños de gota muy pequeños en el orden de 2 a 50 nm en las emulsiones formuladas.

En la Figura 4.27 y 4.28, se muestra la distribución de tamaños de gota o partícula de agua formada en las emulsiones agua en aceite (w/o), medidas por intensidad de luz dinámica. El valor obtenido es un promedio de toda la muestra, lo que permite estimar su polidispersidad. La obtención de una distribución estrecha o simétrica se corresponde a una muestra homogénea, mientras que la obtención de varios picos significa la existencia de diversas poblaciones de nanopartículas de distinto tamaño.

La distribución de tamaños de gota sugiere la existencia de tres mecanismos diferentes de emulsión espontánea. El primero debido a la formación de cristales líquidos que conduce a la formación de gotas con bajos tamaños, el cual no es un mecanismo muy común (López-Montilla et al., 2002). Los otros dos mecanismos, corresponden a la turbulencia interfacial y difusión e hilamiento, respectivamente. En el primero tienen lugar a gradientes de tensión interfacial sobre la interfase líquido-líquido, (alta concentración de surfactantes).

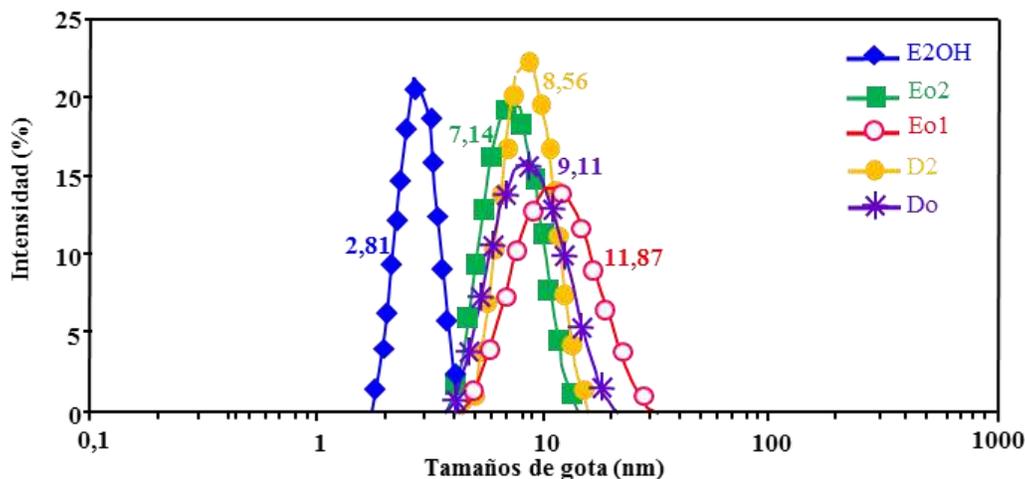
En el segundo ocurre cuando un componente de una fase es muy soluble (alcohol) y tiene una fuerte afinidad por la otra fase, lo que conlleva a un proceso de reparto. (López-Montilla et al., 2002).



**Figura 4.27** Distribución de tamaños de gota para el sistema formulado: emulsión agua en aceite (w/o) B1OH. Mediante un analizador de tamaños de partícula por difracción de luz dinámica en un equipo zetazizer nano modelo: zs90 marca: malvern.

Para el sistema B1OH, se observa una distribución simétrica y monodispersa y un tamaño promedio de gota de 2,30 nm, lo que significa que la muestra es homogénea. Muestra un único pico en el cual el punto más intenso se encuentra aproximadamente a 2,30 nm, es decir; que cuando el haz de luz atraviesa la muestra para censarla, el mayor tamaño promedio de partícula estuvo en ese punto.

En la Figura 4.28, se muestran los demás sistemas formulados, la distribución por intensidad para el sistema E2OH, D2, Eo2 muestran un único pico característico de una distribución simétrica y monodispersa, donde el punto más intenso se encuentra aproximadamente a 2,81 nm, 8,56 nm y 7,14 nm de tamaños de gota respectivamente, también podemos decir que las partículas se encuentran distribuidas uniformemente. En el sistema Eo1 y Do, la distribución es simétrica y polidispersa, donde el punto más intenso se encuentra aproximadamente a 11,87 nm y 9,11 nm de tamaños de gota respectivamente.



**Figura 4.28** Distribución de tamaños de gota para los sistemas formulados: emulsión agua en aceite (w/o) E2OH, Eo2, Eo1, D2 y Do. Mediante un analizador de tamaños de partícula por difracción de luz dinámica en un equipo zetasizer nano modelo: zs90 marca: malver.

Para los sistemas de emulsiones agua en aceite (w/o) se obtuvieron tamaños de gota pequeños, gracias a la energía química presente en cada uno de los componentes utilizados, altas concentraciones de los surfactantes, y la fuerte afinidad de las fases por los alcoholes. Tamaños de gota entre 2,30 a 11,87 nm nos indica presencia del mecanismo de emulsión espontánea.

Para el laboratorio de petróleo, hidrocarburos y derivados (PHD) del Departamento de Química de Facyt de la Universidad de Carabobo es la primera vez que se obtienen tamaños de gota menores a 10 nm en emulsiones agua en aceite (w/o).

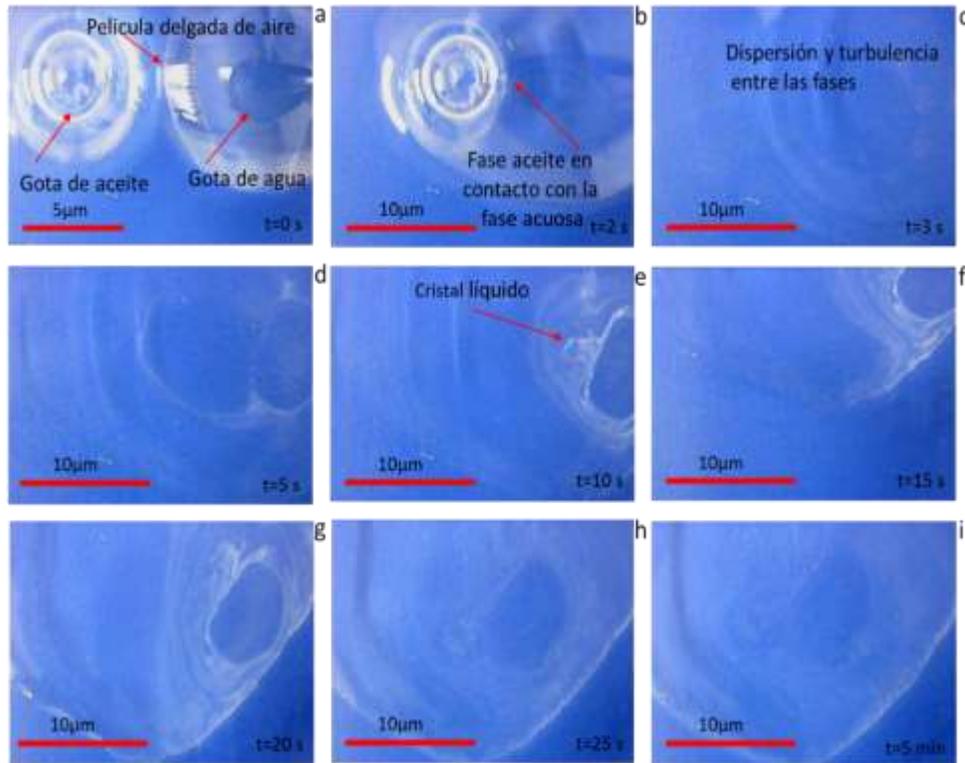
#### **4.2 Formular sistemas surfactante – agua – aceite ideales para el desempeño del proceso de emulsión espontánea.**

En esta etapa evaluaremos el desempeño del proceso de emulsión espontánea a través del método de la gota, como una herramienta alternativa, para evaluar la capacidad de algunos sistemas (surfactante-aceite-agua) de emulsionarse espontáneamente (López et al., 2008).

La clasificación de cada una de las emulsiones agua en aceite (w/o) para el proceso de emulsión espontánea fue realizada por inspección visual a través de un microscopio óptico digital modelo: vms-004 marca: veho y se hizo de manera práctica al poner en contacto una gota de aceite con una gota de la fase acuosa (agua) durante 5 min, el contacto entre las

dos fases resultó la aparición de un color blanquecino o color blanco lechoso a veces con movimiento persistente, característico de una emulsión espontánea buena.

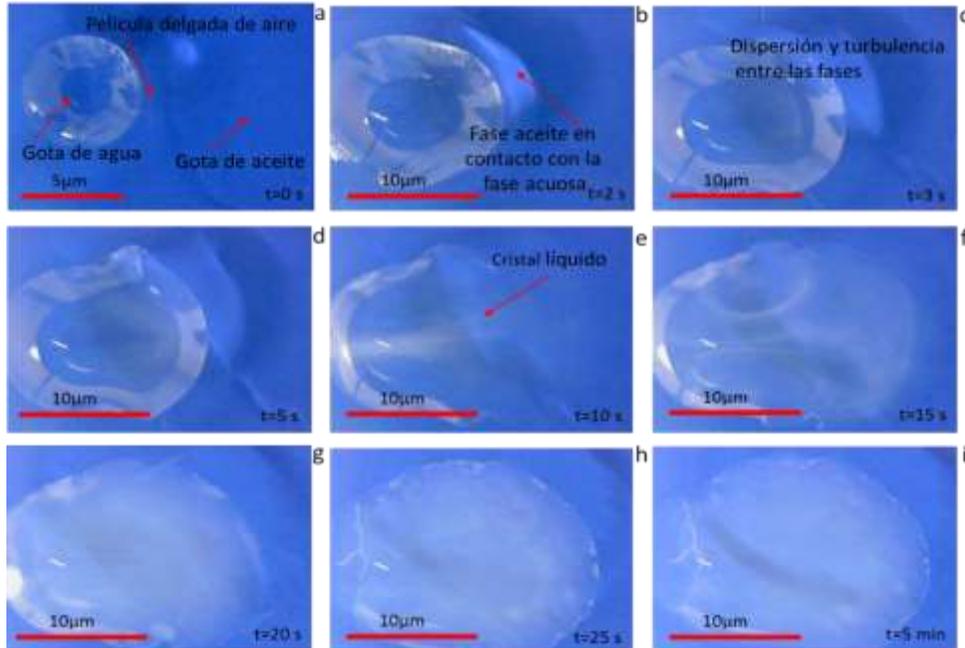
En las Figuras 4.29 a 4.34 se observa la secuencia de eventos durante un experimento de emulsión espontánea donde una gota de aceite (emulsiones formuladas) se pone en contacto con una gota de agua sobre un porta objetos, observados en un microscopio óptico digital.



**Figura 4.29** Secuencia de eventos durante un experimento de emulsión espontánea donde una gota de aceite (emulsión formulada) se pone en contacto con una gota de agua sobre un porta objeto, observados en un microscopio óptico digital. Sistema B10H.

En la Figura 4.29, se muestra que las gotas al entrar en contacto explotan generando un flujo que conduce a la interfase a una inestabilidad hidrodinámica, a condiciones iniciales  $t = 0$  s: ambas gotas están separadas por una delgada capa de aire; (b)  $t = 2$  s: la fase oleica se desplazó encima de la gota de agua; (c)  $t = 3$  s: la gota de agua estalla y se extiende sobre la gota oleica; (d)  $t = 5$  s: movimiento persistente o formación de pequeñas gotas diminutas, probablemente por la difusión entre las fases, comienzo de la formación de cristal líquido; (e)  $t = 10$  s: movimiento persistente y crecimiento de cristal líquido; (f)  $t = 15$  s: crecimiento de los límites del cristal líquido; (g)  $t = 20$  s: estructura estable formada entre el límite de

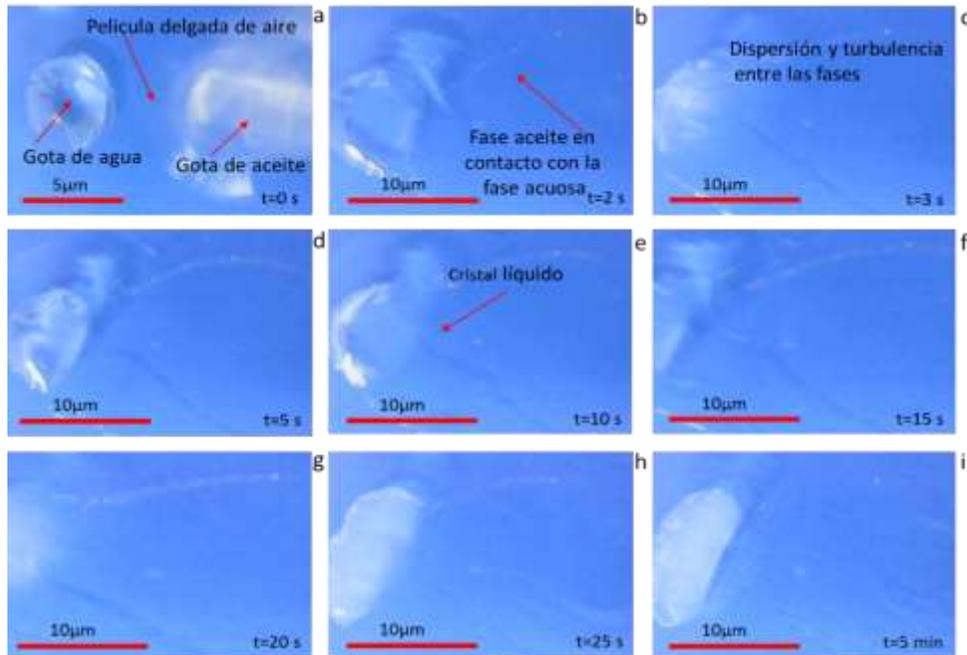
cristal líquido y la región donde persiste movimiento lento del fluido, dando lugar a la formación de gotas diminutas; (h)  $t = 25$  s: las gotas de emulsión están rodeadas por una estructura de cristal líquido.



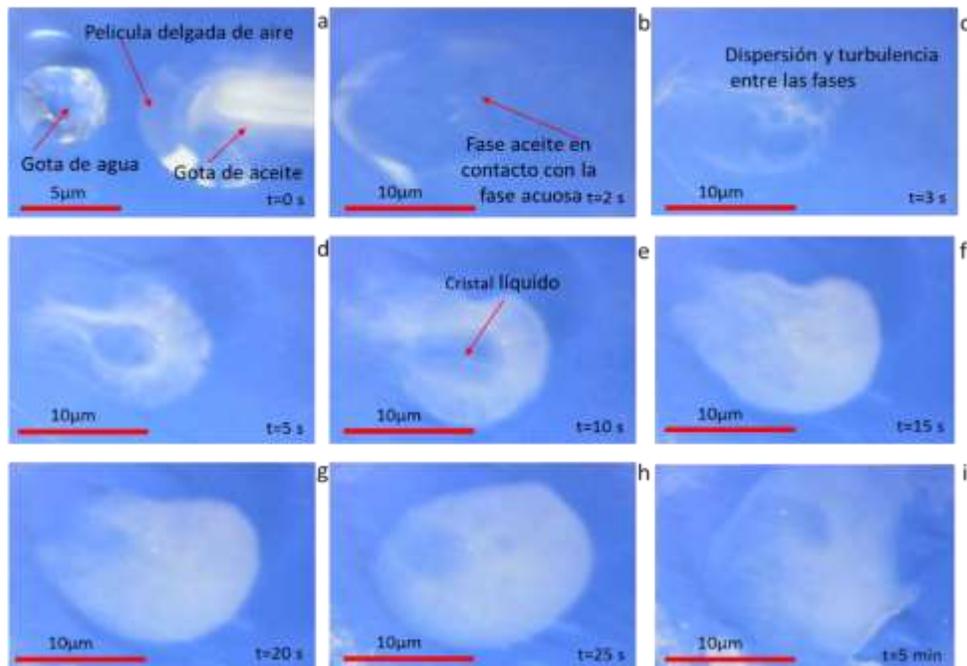
**Figura 4.30** Secuencia de eventos durante un experimento de emulsión espontánea donde una gota de aceite (emulsión formulada) se pone en contacto con una gota de agua sobre un porta objeto, observados en un microscopio óptico digital. Sistema E2OH.

Las Figuras 4.30 a 4.34 presentan mismo comportamiento a la Figura 4.29 cuando la gota de aceite de la emulsión entra en contacto con la gota de agua, la interfase de aire entre ambas gotas se desvanece, y la gota de agua se mueve repentinamente sobre la gota de aceite que se asemeja a una explosión. Durante esta explosión, la gota de agua se descompone en miles de gotas diminutas que van a moverse inicialmente sobre la superficie de la mezcla de la emulsión, creando un intenso movimiento hidrodinámico. Después, este estado inicial de proceso de emulsión espontánea es controlado por la formación y explosión de cristales líquidos.

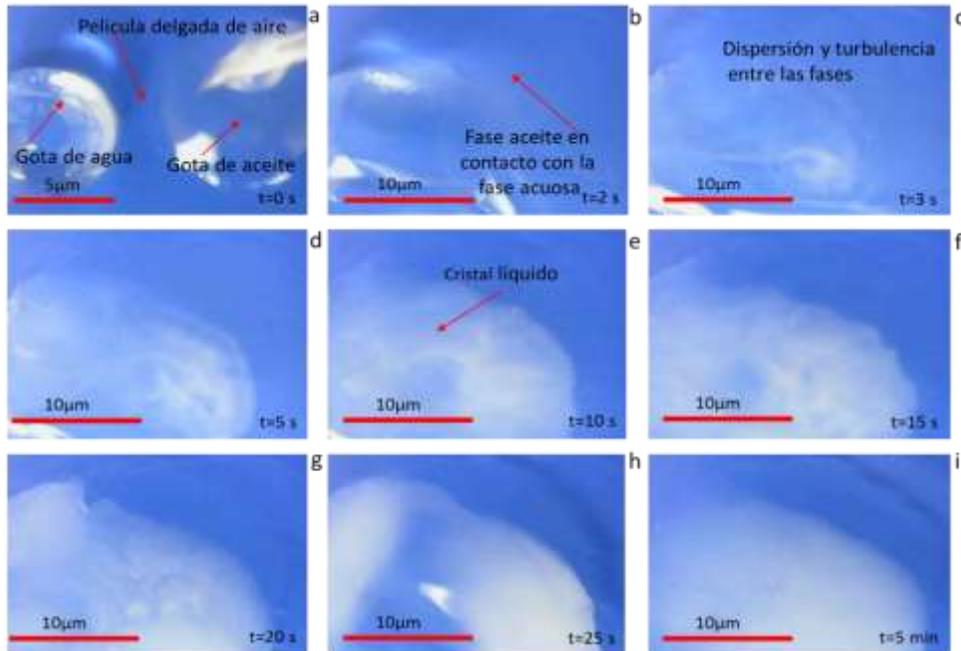
Resultando para cada una de las emulsiones agua en aceite w/o difusión entre los fluidos y transferencia de masa entre las fases en contacto. Las concentraciones de los surfactantes son grandes, mucho mayor que 1% y el alcohol favorece la transferencia de masa hacia la fase acuosa, debido a su fuerte afinidad por esta. (López-Montilla et al., 2002).



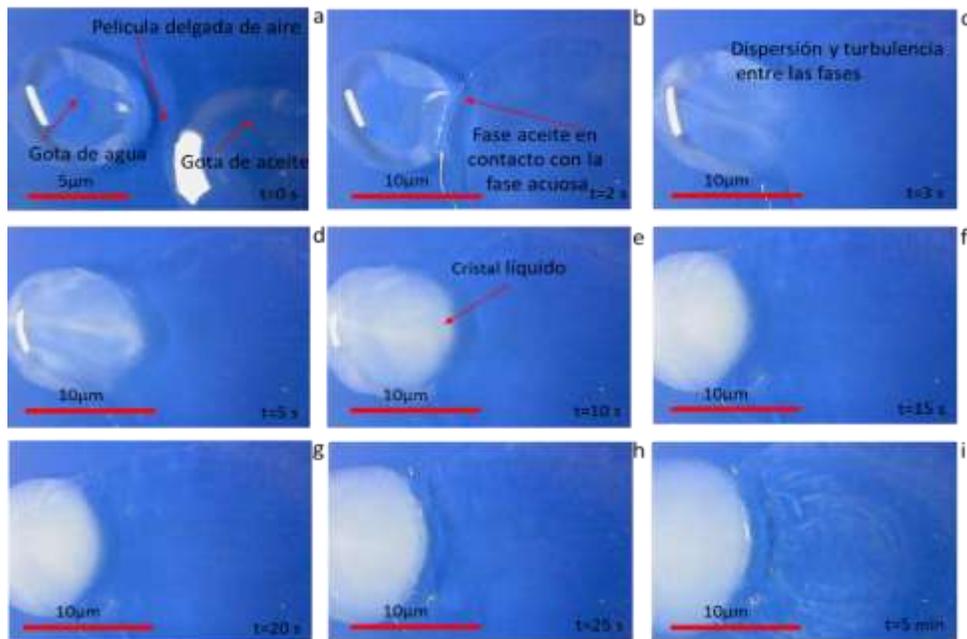
**Figura 4.31** Secuencia de eventos durante un experimento de emulsión espontánea donde una gota de aceite (emulsión formulada) se pone en contacto con una gota de agua sobre un porta objeto, observados en un microscopio óptico digital. Sistema Eo1.



**Figura 4.32** Secuencia de eventos durante un experimento de emulsión espontánea donde una gota de aceite (emulsión formulada) se pone en contacto con una gota de agua sobre un porta objeto, observados en un microscopio óptico digital. Sistema Eo2.



**Figura 4.33** Secuencia de eventos durante un experimento de emulsión espontánea donde una gota de aceite (emulsión formulada) se pone en contacto con una gota de agua sobre un porta objeto, observados en un microscopio óptico digital. Sistema D2.



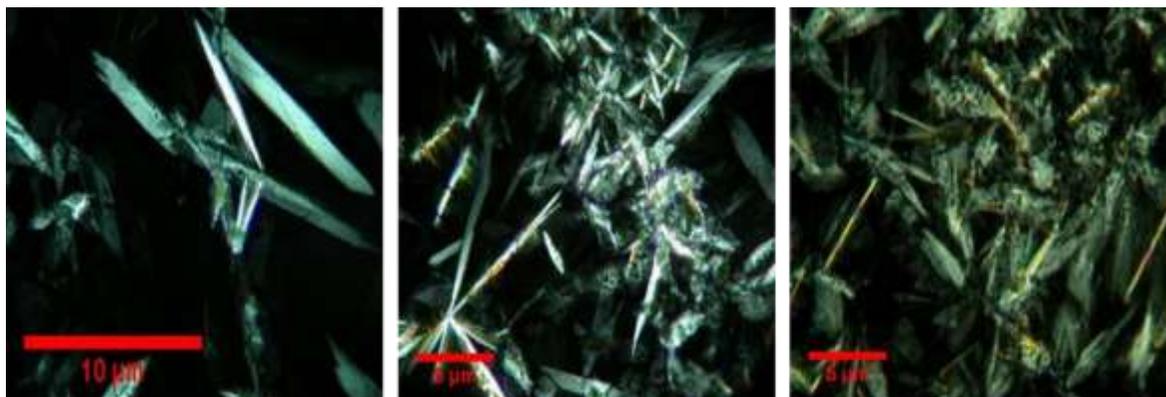
**Figura 4.34** Secuencia de eventos durante un experimento de emulsión espontánea donde una gota de aceite (emulsión formulada) se pone en contacto con una gota de agua sobre un porta objeto, observados en un microscopio óptico digital. Sistema Do.

### 4.3 Estudiar la presencia de cristales líquidos en la mezcla de los surfactantes formulados.

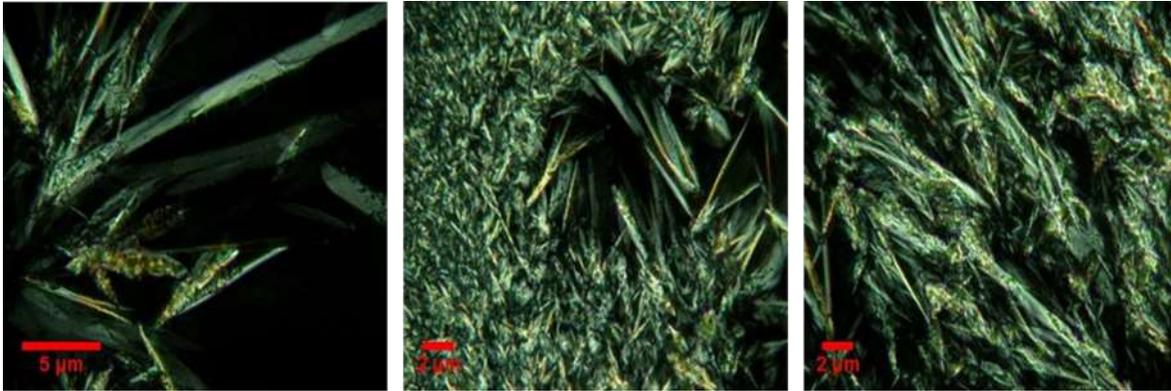
La presencia o formación de cristales líquidos conducen a la formación de gotas con bajos tamaños, el cual no es un mecanismo muy común (López-Montilla et al., 2002), pero que nos permite confirmar el desempeño del proceso de emulsión espontánea.

La observación de cristales líquidos en las emulsiones agua en aceite (w/o) formuladas B1OH, E2OH, Eo1, Eo2, D2 y Do, se realizaron por inspección visual a través de un microscopio óptico con luz polarizada marca: motic, modelo: BA310POL, la observación se llevó a cabo colocando en un porta objetos una gota de cada de cada una de las emulsiones. Los resultados de la observación visual de cada uno de las emulsiones agua en aceite (w/o) nos permiten corroborar una vez más el desempeño del proceso de emulsión espontánea.

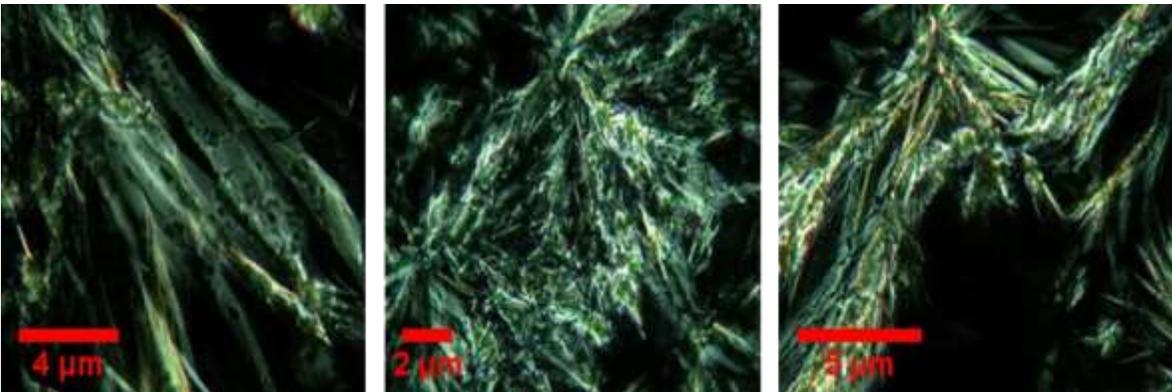
En las Figuras 4.35 a 4.40 se puede observar la presencia de cristales líquidos en cada una de las emulsiones agua en aceite (w/o) formuladas. Podemos señalar además, que la mayoría de los sistemas presentan características similares como: una textura no geométrica del tipo estriada y punzante, de color blancuzco y verdoso, característico de un tipo de cristal líquido liotrópico (dependen de la concentración de los surfactantes) y de fase hexagonal inversa (emulsión agua en aceite). La textura óptica se debe a la orientación superficial de los directores en los límites de la muestra y a los defectos en su estructura cristalina (Pasquali R. et al, 2006).



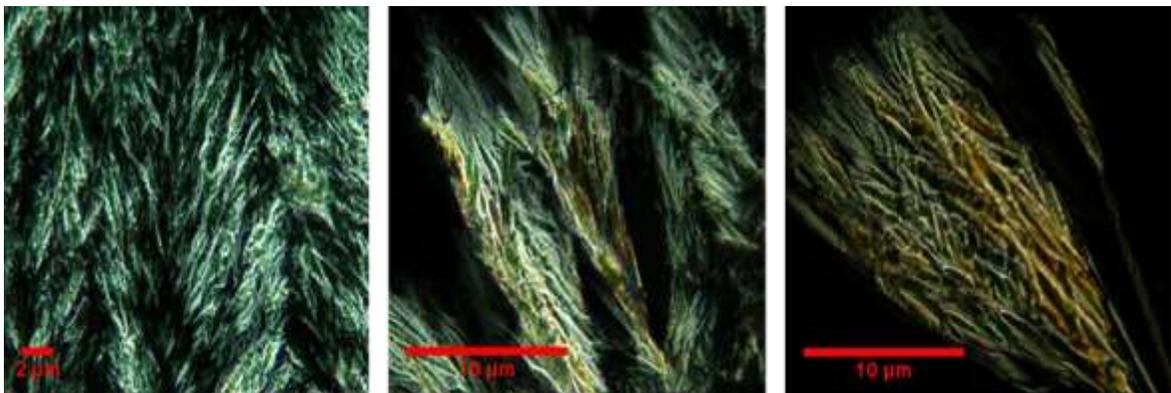
**Figura 4.35** Micrografías de cristales líquidos de las emulsiones agua en aceite (w/o) para el sistema B1OH. Observación microscópica de una gota de la emulsión sobre un porta objeto con luz polarizada y una magnificación de 400X.



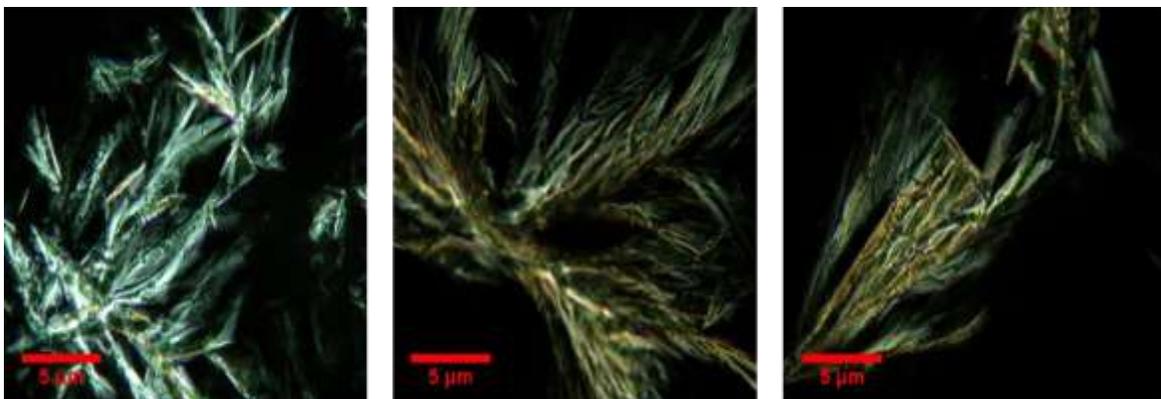
**Figura 4.36** Micrografías de cristales líquidos de las emulsiones agua en aceite (w/o) para el sistema E2OH. Observación microscópica de una gota de la emulsión sobre un porta objeto con luz polarizada y una magnificación de 400X.



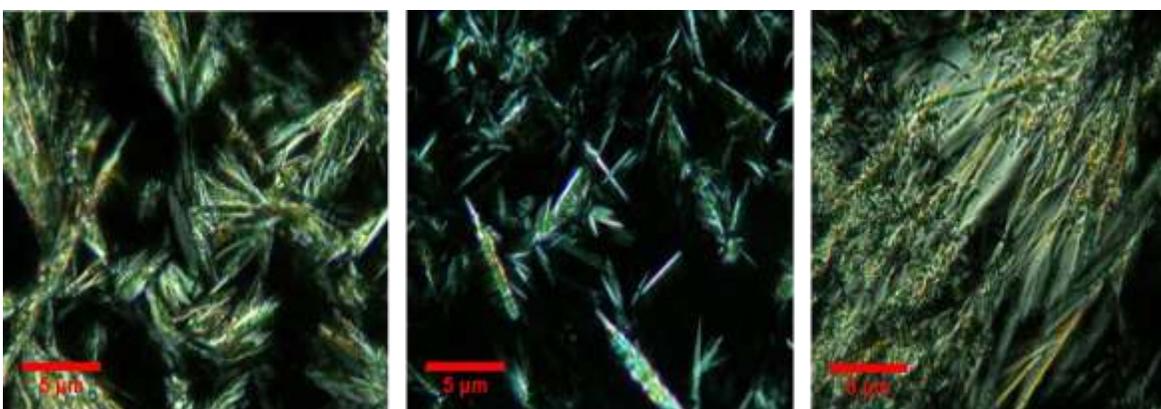
**Figura 4.37** Micrografías de cristales líquidos de las emulsiones agua en aceite (w/o) para el sistema Eo1. Observación microscópica de una gota de la emulsión sobre un porta objeto con luz polarizada y una magnificación de 400X.



**Figura 4.38** Micrografías de cristales líquidos de las emulsiones agua en aceite (w/o) para el sistema Eo2. Observación microscópica de una gota de la emulsión sobre un porta objeto con luz polarizada y una magnificación de 400X.



**Figura 4.39** Micrografías de cristales líquidos de las emulsiones agua en aceite (w/o) para el sistema D2. Observación microscópica de una gota de la emulsión sobre un porta objeto con luz polarizada y una magnificación de 400X.



**Figura 4.40** Micrografías de cristales líquidos de las emulsiones agua en aceite (w/o) para el sistema Do. Observación microscópica de una gota de la emulsión sobre un porta objeto con luz polarizada y una magnificación de 400X.

Es importante destacar que los cristales líquidos liotrópicos son de gran importancia para las industrias, ya que se encuentran en formulaciones farmacéuticas y cosméticas, así como en sistemas biológicos. La fase hexagonal ofrece posibilidades interesantes como, un producto cremoso para la hidratación, jabón para automóvil, un concentrado para proveedores de jabón líquido, y como un champú. Para las emulsiones que tengan mayores características de cristales líquidos, mayor será su estabilidad, ya que de esta forma se mantienen separadas entre sí las gotas que constituyen la fase dispersa (Pasquali R. et al, 2006).

#### **4.4 Sintetizar nanopartículas de sílice a través del método sol gel**

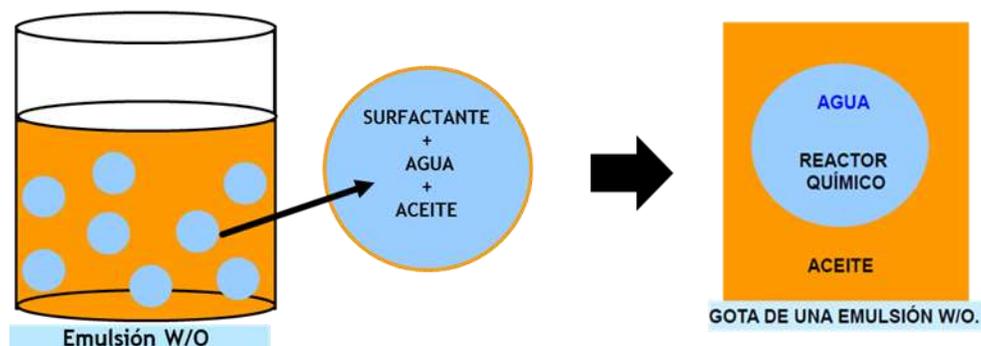
Los sistemas de emulsiones agua en aceite w/o seleccionados para la síntesis de reacción sol gel se muestran en la Tabla 4.2, con estos sistemas se realizó el montaje descrito en la metodología presentada en el capítulo III, y se llevó acabo la reacción sol-gel.

En el proceso de reacción sol gel usamos emulsiones agua en aceite w/o como una estructura de soporte o molde para la agregación de las nanopartículas de sílice, lo que refleja la forma, tamaño, y distribución de las partículas.

**Tabla 4.2** Emulsiones agua en aceite (w/o) para la síntesis de nanopartículas de sílice.

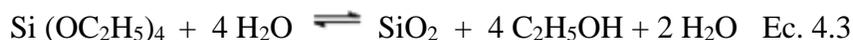
SISTEMA B10H					
CONC	ACEITE	SURFACTANTE 1	ADITIVO 1	SURFACTANTE 4	H2O
(% p/p)	77,5	2,5	15	2,5	2,5
SISTEMA E2OH					
CONC	ACEITE	SURFACTANTE 3	ADITIVO 2	SURFACTANTE 4	H2O
(% p/p)	85,5	2,5	7	2,5	2,5
SISTEMA Eo2					
CONC	ACEITE	SURFACTANTE 3	ADITIVO 3	SURFACTANTE 4	H2O
(% p/p)	90	2,5	2,5	2,5	2,5

La síntesis se llevó a cabo en una emulsión agua en aceite (w/o), donde la fase externa es aceite (o) y la fase dispersa es agua (w). La reacción ocurrió en medio acuoso, es decir; en el interior de una gota de agua, por lo que su tamaño se controló por el tamaño de la gota de agua (fase dispersa de la emulsión). En la Figura 4.41, se observa un esquema del proceso de reacción sol gel, donde la emulsión agua en aceite (w/o) refleja la gota de agua donde ocurre la reacción, la cual contiene una mezcla de surfactantes, agua y aceite de la fase externa.



**Figura 4.41** Esquema de síntesis de reacción sol- gel, usando una emulsión agua en aceite (w/o) como estructura de soporte o molde para la agregación de las nanopartículas; dicha reacción ocurre en el medio acuoso (en el interior de una gota de agua) por lo que su tamaño se controlará por el tamaño de la gota de agua

La síntesis de reacción de las nanopartículas de sílice en esta investigación utilizó como precursor el tetraetilortosilicato TEOS,  $(Si(OR)_4)$  donde R es etilo) catalizado en medio básico por hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) y en presencia de agua (medio acuoso). Luego se llevó a cabo la condensación donde se formaron los enlaces siloxanos Si-O-Si. La reacción general se esquematiza en la ecuación 4.3.



La estequiometría de la reacción precisa cuatro moles de agua por cada mol de TEOS (Ec. 4.3). Sin embargo, en la práctica esta cantidad de agua puede traer como consecuencia una reacción incompleta por lo que se utilizó una proporción mayor de agua (relación molar H<sub>2</sub>O: TEOS 9:1). Brevemente podemos decir: las nanopartículas se forman mediante el proceso reacción sol-gel catalizado en medio básico, según dos reacciones claves: hidrólisis y condensación (Figura 4.42 y 4.43). La primera etapa del proceso consiste en la hidrólisis del alcóxido (OR- (R = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)), bajo condiciones básicas el agua se disocia rápidamente con la producción de especies hidroxilo (OH<sup>-</sup>); éstas especies nucleófilas atacan rápidamente al átomo de silicio mediante un mecanismo de sustitución nucleófila de segundo orden (S<sub>N</sub>2), a través de una secuencia de adición-eliminación. En esta etapa se obtiene una suspensión coloidal que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm y a la vez se forman grupos silanoles (Si-OH) y se libera el alcohol correspondiente. A continuación los grupos silanoles polimerizan por condensación (Figura 4.43), formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxanos (Si-O-Si) con eliminación de agua y alcoholes. En esta segunda etapa de condensación se forma un gel, más o menos compacto y denso. La presencia en esta fase de micelas, formadas por el surfactante es crítica ya que actúan a modo de molde y darán origen a la formación de las nanopartículas de sílice.

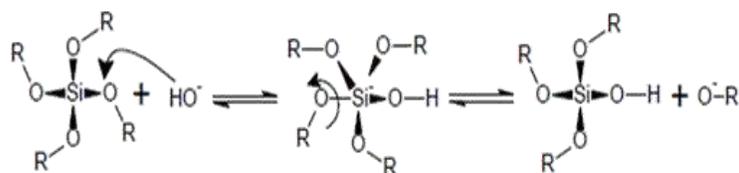


Figura 4.42 Reacción de hidrólisis.

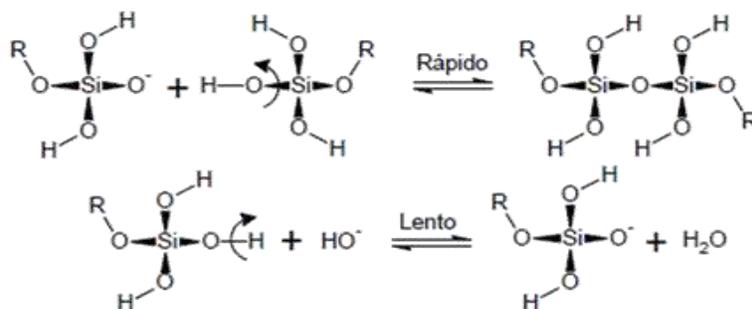


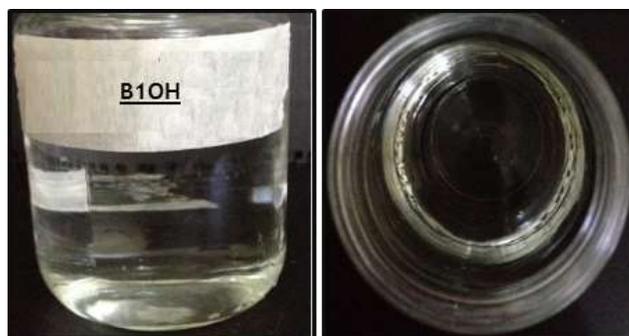
Figura 4.43 Reacción de condensación.

Las bases aumentan tanto la velocidad de la reacción de hidrólisis como la de condensación. Esto es debido a la presencia de especies OH<sup>-</sup> y Si-O<sup>-</sup> que son mejores nucleófilos que el agua y los grupos silanoles, facilitando el ataque rápido al átomo de silicio. Si la relación molar H<sub>2</sub>O/TEOS es bastante elevada, la hidrólisis y la condensación se dan de manera simultánea. A pH básico, es más probable que las especies condensadas se encuentren ionizadas, por lo que se repelen mutuamente. De este modo, el crecimiento ocurre por la adición de monómeros a partículas altamente condensadas, más que por agregación de partículas. Por tanto, los procesos sol-gel catalizados por una base con una alta relación molar H<sub>2</sub>O/TEOS conducen a soles “particulados” altamente condensados.

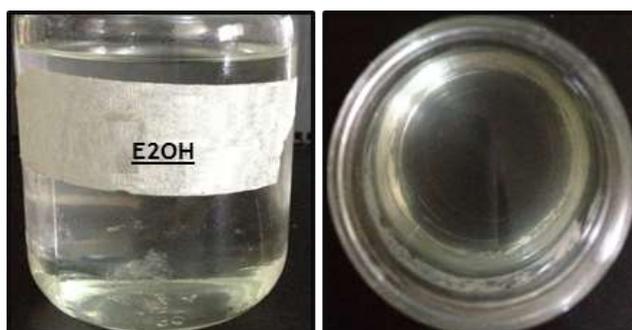
Las reacciones de hidrólisis de alcoxisilanos ocurren por ataque nucleofílico de los átomos de oxígeno del agua sobre los átomos de silicio. Los mecanismos utilizados para explicar tanto la química de la hidrólisis y la condensación son sustitución nucleofílica y adición nucleofílica, que pueden ocurrir bajo condiciones ya sea ácido o base catalizada. En las reacciones de hidrólisis un ion hidroxilo ataca a un átomo de metal como se ilustra en la Figura 4.42.

En condiciones catalizadas por ácido, la velocidad de hidrólisis es lenta en comparación con la velocidad de condensación, que conduce a cadenas de polímeros más largas en el sol que continúan creciendo y enredan de vez en cuando la reticulación hasta que se alcance el punto de gelificación. Por el contrario, en condiciones catalizadas por bases, la hidrólisis se produce rápidamente, lo que resulta en grupos más altamente ramificados en el punto de gelificación.

En las Figuras 4.44 a 4.46 se muestra el resultado de la síntesis de reacción sol-gel, en ellas podemos observar el proceso de polimerización por condensación en la cual en la Figura 4.44 y 4.45 se obtuvo un líquido sobrenadante, poco viscoso; sin embargo, no quiere decir que la reacción no se completó, esto se debe al tamaño de gota que presentan las nanopartículas en cada sistema B1OH (2,30 nm) y sistema E2OH (2,81 nm), mientras que la Figura 4.46, si se obtuvo un gel viscoso con un tamaño de gota más grande de 7,14 nm para el sistema Eo2, resultando una reacción completa para los tres sistemas.



**Figura 4.44** Producto final de la síntesis de reacción sol- gel: asistido por una emulsión agua en aceite (w/o) y utilizando tetraortosilicato como precursor en medio básico. Sistema BIOH.



**Figura 4.45** Producto final de la síntesis de reacción sol- gel: asistido por una emulsión agua en aceite (w/o) y utilizando tetraortosilicato como precursor en medio básico. Sistema E2OH.



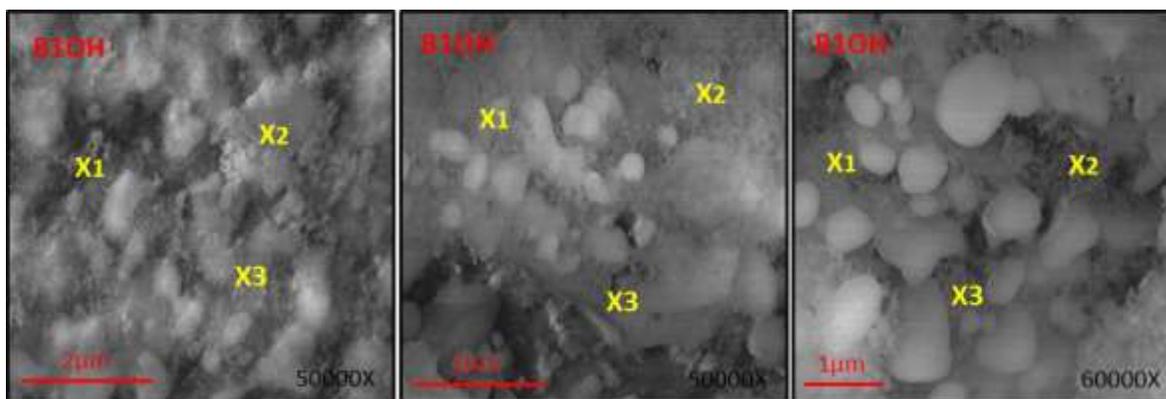
**Figura 4.46** Producto final de la síntesis de reacción sol- gel: asistido por una emulsión agua en aceite (w/o) y utilizando tetraortosilicato como precursor en medio básico. Sistema Eo2.

Una vez llevada a cabo la síntesis se dejó sedimentar el sólido, para luego vaporizar toda materia orgánica presente. Posteriormente, el sólido fué lavado con etanol para eliminar los residuos orgánicos y demás compuestos presentes. El sólido proveniente de los lavados con etanol fue calcinado a 600 °C, durante 3 horas con una tasa promedio de aumento de temperatura de 10 °C/min. En este proceso el sólido alcanza temperaturas elevadas, pero por debajo de su punto de fusión (1712 °C).

#### 4.5 Caracterizar nanopartículas de sílice empleando técnicas instrumentales

El control de la morfología y tamaño de las nanopartículas de sílice sintetizadas vía sol gel a través de emulsiones agua en aceite (w/o), han sido analizadas por diversas técnicas instrumentales que no difieren de los métodos comunes del laboratorio como lo es la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM), ambas de alta resolución. La microscopía electrónica de barrido proporciona información morfológica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies, y la microscopía de transmisión electrónica (TEM), permite visualizar directamente la estructura y tamaño de una nanopartícula o un conjunto de ellas.

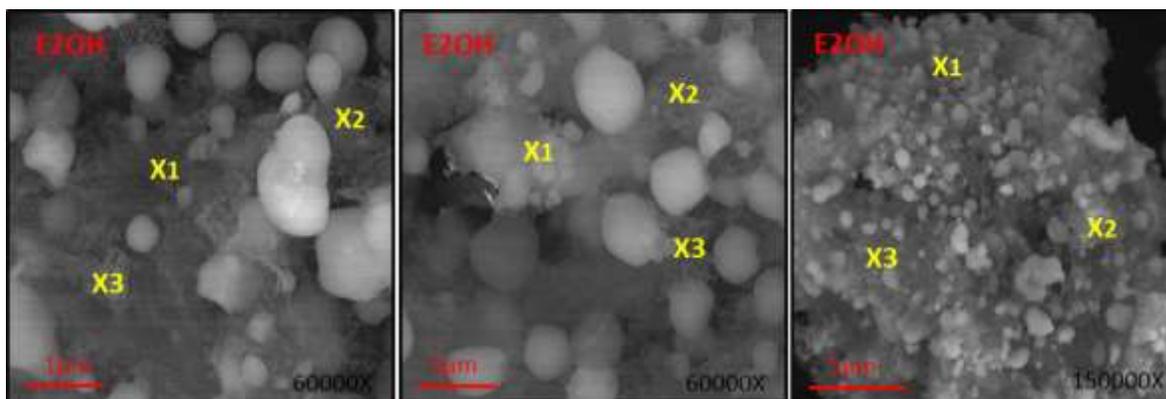
En las Figuras 4.47 a 4.49 se pueden observar las micrografías realizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) sintetizadas vía sol gel a través de emulsiones agua en aceite (w/o). Las micrografías de cada uno de los sistemas B1OH, E2OH y Eo2 revelan que las emulsiones agua en aceite (w/o) tratadas y sintetizadas a 40°C se caracterizaron obteniéndose nanopartículas de sílice y con una morfología esférica definida y única, las cuales se encuentran polidispersas y representadas en cúmulos o aglomeraciones.



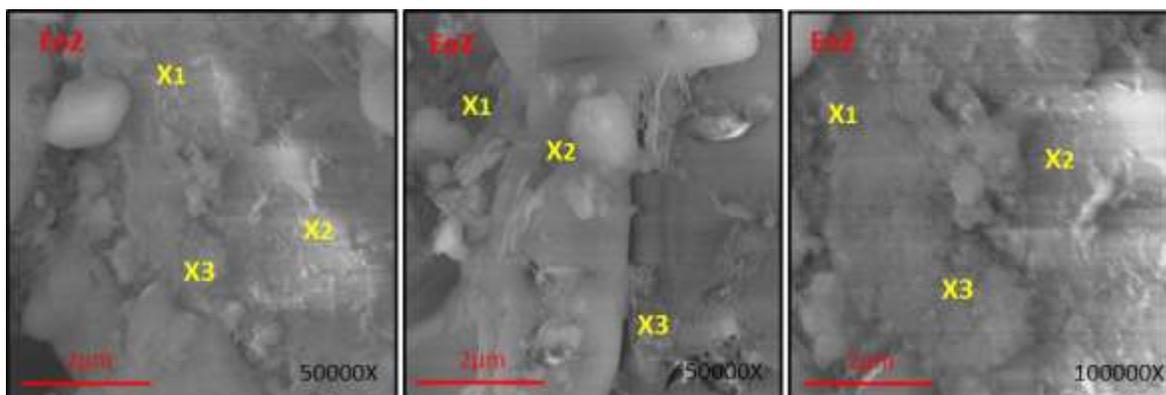
**Figura 4.47** Micrografía de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM) de nanopartículas de sílice, sintetizadas por el método sol gel, y asistidas por emulsiones agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. Sistema B1OH.

Las zonas señaladas con los símbolos X1, X2 y X3 muestran lugares aleatorios, donde fijando el haz de electrones y con una mejor escala de medición de la micrografía preferiblemente en nanómetros (nm), se podría determinar puntualmente las nanopartículas de sílice de tamaños en el orden nanométrico, ya que los tamaños de las esferas sintetizadas son muy pequeños y las micrografías mostradas tienen una escala de tamaño muy grande de 1 μm y

2 $\mu$ m, que aproximadamente serían 1000 nm y 2000 nm respectivamente y nuestras muestras están en el orden de  $\leq 10$  nm. Las Figuras 4.48 y 4.49 muestran igual comportamiento.

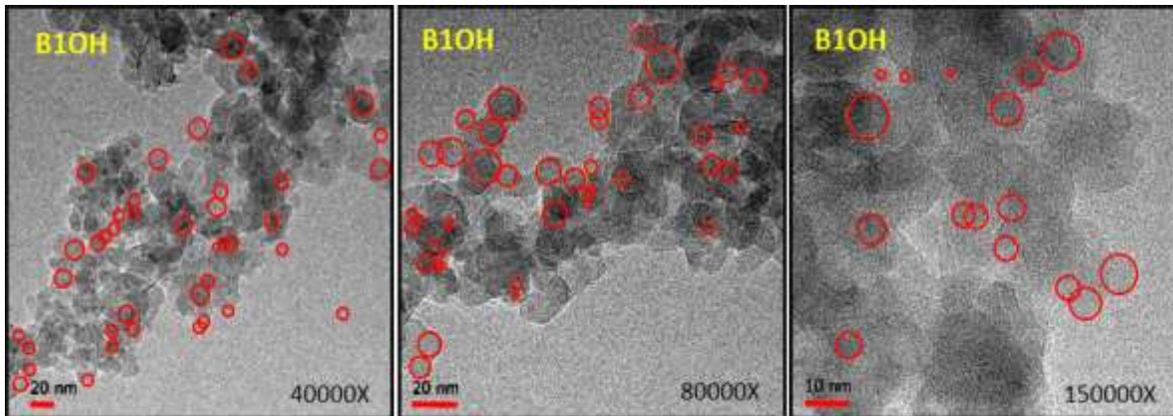


**Figura 4.48** Micrografía de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM) de nanopartículas de sílice, sintetizadas por el método sol gel, y asistidas por emulsiones agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. Sistema E2OH.

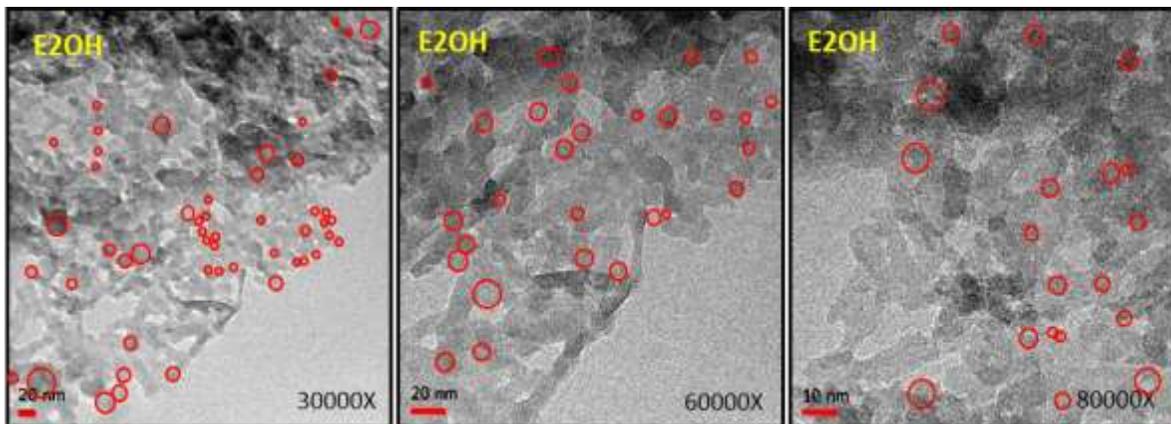


**Figura 4.49** Micrografía de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM) de nanopartículas de sílice, sintetizadas por el método sol gel, y asistidas por emulsiones agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. Sistema Eo2.

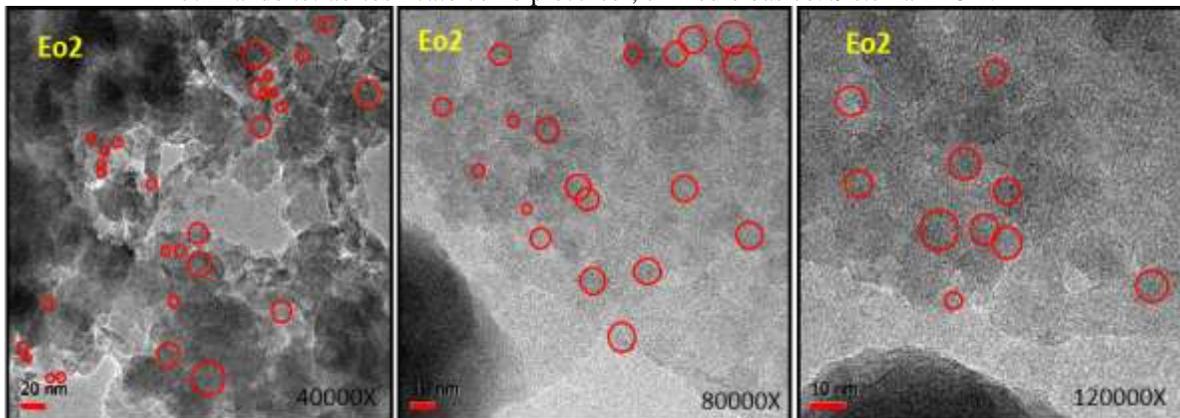
En las Figuras 4.50 a 4.52 se muestran los resultados de las micrografías realizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de alta resolución y sintetizadas vía sol gel a través de emulsiones agua en aceite (w/o), para cada uno de los sistemas B1OH, E2OH y Eo2. Las micrografías validan a su vez las micrografías realizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), ya que la estructura morfológica y tamaños que muestran las nanopartículas de sílice son de forma esférica con diámetros  $\leq 10$  nm. Con esto, la información aportada por ambas técnicas instrumentales se complementa con los resultados de los análisis de tamaños de gota en el intervalo comprendido entre 2,30 nm a 11,87 nm.



**Figura 4.50** Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM) de nanopartículas de sílice, sintetizadas por el método sol gel, y asistidas por emulsiones agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. Sistema B10H



**Figura 4.51** Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM) de nanopartículas de sílice, sintetizadas por el método sol gel, y asistidas por emulsiones agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. Sistema E20H.



**Figura 4.52** Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM) de nanopartículas de sílice, sintetizadas por el método sol gel, y asistidas por emulsiones agua en aceite (w/o) utilizando tetraortosilicato como precursor, en medio básico. Sistema Eo2.

**CONCLUSIONES**

- ✓ Se formuló un sistema de emulsiones agua en aceite (w/o) con tamaño de gota menores a 10 nm.
- ✓ La distribución de tamaño de gota de las emulsiones agua en aceite (w/o) oscila entre 2,3 nm y 11,87 nm.
- ✓ Se encontraron cristales líquidos en las emulsiones agua en aceite (w/o) seleccionadas para la síntesis de reacción sol-gel.
- ✓ El desempeño del proceso de emulsión espontánea se confirmó para cada una de las emulsiones agua en aceite (w/o) formuladas.
- ✓ Se obtuvieron nanopartículas de sílice con morfología esférica y tamaños  $\leq 10$  nm
- ✓ Es posible controlar la morfología y tamaño de las nanopartículas de sílice a través de emulsiones agua en aceite (w/o).
- ✓ El control de tamaño de las nanopartículas de sílice a través de las emulsiones agua en aceite (w/o), se logró estableciendo que las propiedades están estrechamente relacionadas con la formulación, elección del agente tensoactivo y método de síntesis.
- ✓ La caracterización de las nanopartículas de sílice por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM), mostraron esferas perfectas y tamaños de diámetros en el orden de  $\leq 10$  nm.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Becher P. (1972). **Emulsiones. Teoría y Práctica**. Blume. Primera Edición española. Madrid.

Becher, P. (2002). **Emulsions: theory and practice. (3rd ed.)**. Oxford University Press. *Journal of the American Chemical Society*, 124 (26) 7876 – 7877.

Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T. W., Olson D. H., Sheppard E. W. (1992). **J. Am. Chem. Soc.**, 114(27), 10834-10843.

Cao G. y Wang Y. (2011). **Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications**. World Scientific.

Chen Hao, Yan Zhuojun, Li Baozong, Li Yi, Wu Qi-Hui. (2013). **Manipulation of mesoporous silica hollow spheres by control of silica precursors**, *Materials Letters* 112 78–80.

Chiang Y. D., Lian H. Y., Leo S.Y., Wang S. G., Yamauchi Y., Wu K. C. W. (2011). **J. Phys. Chem. C.**, 115, 13158–1316.

Dykstra M. 1992. **Biological electron microscopy: theory, techniques and troubleshooting**. Plenum Press.

Ekwall P. (1975) **Advances in Liquid Crystals** 1.G.H. Brown Eds., Academic Press, New York, 1-142.

Figallo R., (2010). **Síntesis de partículas de sílice a través de emulsiones agua en aceite (W/O)**. Trabajo especial de grado.

Forgiarini A. y Esquena, J. (2001) **Formation of Nanoemulsions by Low-Energy Emulsification Methods at Constant Temperature**. *Langmuir* (17) 2076 – 2083.

Forgiarini A., Esquena, J., González C. y Solans C. (2001) **Formation and Stability of nanoemulsions in mixed nonionic surfactant systems**. *Progress in Colloid and Polymer Science* (118) 184 – 189.

Grovwewood Road, Malvern. (2013). Zetasizer Nano User Manual.

Hernández, C. (2004). **Formación de nanoemulsiones O/W mediante el cambio en la composición-formulación por dilución con agua de sistemas próximos a la formulación óptima**. Tesis de pregrado. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería.

Lee Yong-Geun, Chul Oh, Sang-Ki Yoo, Sang-Man Koo, Seong-Geun Oh. (2005). **New approach for the control of size and surface characteristics of mesoporous silica particles by using mixed surfactants in W/O emulsion**, *Microporous and Mesoporous Materials* 86 134–144.

Lin Y. S., Haynes C.L. J. (2010). *Am. Chem. Soc.*, 132, 4834–4842.

López J., López-Montilla J. and Pereira J. (2008). **A Method To Assess A System As A Good Self-Emulsifiable Oil**. 17th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SURFACTANTS IN SOLUTION on August 17-22, in Berlin, Germany.

Lopez Montilla J. C., Herrera P., Pandey S., Shah D. (2002). **Spontaneous Emulsification: Mechanisms, Physicochemical Aspects, Modeling and Applications J**. *Dispersion Science and Technology*. 23 (1-3). 219-268.

Mamaeva V., Sahlgren C., Linden M. (2013). *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 65, 689-702.

Marshall L. (1975). *Cosmet. Perf.* 90. 2 y 37.

Miller C.A. (1988). *Colloid and Surface*. 29. 89-102.

Mukerjee P. (1977). "Micellization, Solubilization, and Microemulsions", K. Mittal Ed., Plenum Press, 1, 153 y 1, 171.

Muñoz J., & Alfaro M. C. (2000). **Rheological and phase behaviour of amphiphilic lipids**. *Grasas y Aceites*, 51, 6-25.

Nakajima H., Solans C., Kundela H. (1975) **Industrial Applications of Microemulsions**. Eds. Vol 66. Marcel Dekker. New Cork. 175-197.

Nandiyanto Asep B. D., Soon-Gil Kim, Ferry Iskandar, Kikuo Okuyama. (2009). **Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters**, *Microporous and Mesoporous Materials* 120 447–453.

Narváez D. (2013). (s.f.). La microscopía: herramienta para estudiar células y tejidos. Recuperado el 29 de mayo de 2013. <http://www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/capitulo6.htm>.

Nishimi T., Miller C. (2000). **Spontaneous Emulsification of Oil in Aerosol-OT/Water/Hydrocarbon Systems**. *Langmuir* 16 (24), 9233-9241.

Pasquali R., Bregni, C., & Serrao, R. (2006). **Características e identificación de los cristales líquidos liotrópicos**. *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*, 37(2), 38-53.

Ralph S. Becker, Wayne E. (1977). **Química General**. España: Reverté.

Ramírez Palma, M. T., Huirache Acuña, R., Espinosa Acosta, G., Hernández Padrón, G. (2010). **Ciencia Ergo Sum**, 17, 183-188.

Rang M. (1997). “**Intermediate phase formation and spontaneous emulsification of hydrocarbon/alcohol/surfactants/water systems**”. Disertación Tesis PhD. Rice University. Houston, USA.

Rosenholm J. M., Sahlgren C., Lind M. (2010). **Nanoscale**, 2, 1870-1883.

Rosevear, F. B. (1968). **Liquid crystals: The mesomorphic phases of surfactant compositions**. Journal of the Cosmetic Chemists, 19, 581-594.

Sagitani H., Iria Y., Naveta K., Nagal N. (1986). **Japan Oil Chemists Soc.** 35. 102-107.

Salager J. (1999) **Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas**. Estado del Arte. Cuaderno FIRP 747B. Universidad de los Andes. Facultad de Ingeniería.

Salager J. L., Forgiarini A., Lopez J. C., Marfisi S., Alvarez G. (2004). **Dynamics of near-zero Energy Emulsification, Paper # 203**, CD Proceedings 6th World Surfactant Congress CESIO, Berlin Germany, June 21-23.

Salager J. y Fernández, A. (2004). **Surfactantes: Generalidades y materias**.

Salager, J. (2002). **Fenómenos Interfaciales en Dispersiones Polifásicas y en Medios Porosos**. Cuaderno FIRP S122-N. Universidad de Los Andes. Facultad de Ingeniería.

Santamaría J., Yagüe C., Moroa M., Grazú V. (2008). **Chem. Eng. J.**, 137, 45-53.

Scott E. (2011). McNeil. Editor “**Characterization of Nanoparticles Intended for Drug Delivery**” Editorial Humana Press.

Slowing I. I., Vivero Escoto J. L., Trewyn B. G., Lin V. S.Y. (2010). **J. Mater. Chem.**, 20, 7924-7937.

Stöber W., Fink A. J. (1968). **Colloid. Interf. Sci.**, 26, 62-69.

Tewodros A.; Tao Z. (2012). **Chem. Res. Toxicol.**, 25, 2265–2284.

Tiddy G. (1980). **Surfactant-water liquid crystal phases**. Physics Reports (Review Section of Physics Letters), 57(I), 1-46.

Vivero Escoto J. L., Slowing I. I., Trewyn B. G., Lin, V. S. -Y. (2010). **Small**, 6(18), 1952–1967.

Wiley VCH Verlag Gmb H & Co. KGaA, Weinheim. (2009). ISO SP Gubin. En: **Magnetic Nanoparticles**. Alemania. Cap. 1.

Wu S. H., Mou C. Y., Lin, H. P. (2013). **Chem. Soc. Rev.**, 42, 3862-3875.

Yan Huan, Kim Chanjoong. (2014) **Formation of monodisperse silica microparticles with various shapes and surface morphologies using double emulsion templates**, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 443 88– 95.

Yongju He, Hui Xu, Songshan Ma, Penghua Zhang, Weirong Huang, Moqi Kong. (2014). **Fabrication of mesoporous spherical silica nanoparticles and effects of synthesis conditions on particle mesostructured**, Materials Letters 131 361–365.

Zanella R. (2012). **Mundo. Nano**, 5, 69-81.

## CALCULOS TÍPICOS

### a. CONCENTRACIÓN DE LAS EMULSIONES AGUA EN ACEITE

Una vez medida la cantidad de surfactante, se procede a calcular la concentración real de la solución preparada, con una masa total de la solución de 2 g. Se calculó con la siguiente ecuación:

$$C_i = \frac{m_i}{m_{total}} \times 100$$

Para preparar la solución de la fase aceite, se pesaron  $1,55 \pm 0,0001$  g de aceite por lo que la concentración fue la siguiente:

$$C_{aceite} = \frac{m_{aceite}}{m_{total}} = \frac{1,55g}{2g} \times 100 = 77,5\% (\%p/p)$$

De igual manera se calcularon las concentraciones del resto de las soluciones de la fase acuosa (mezcla de surfactantes).

### b. CÁLCULO DE LOS VOLÚMENES DE FASES ACUOSA - OLEOSA, HACIENDO USO DE LA RELACIÓN H<sub>2</sub>O: TEOS PARA LA SÍNTESIS DE LAS NANOPARTICULAS DE SÍLICE.

Conociendo la Relación AGUA: ACEITE 1:9 para una Relación molar H<sub>2</sub>O: TEOS es 10:1

La relación FASE ACUOSA: FASE ACEITE para 1 g de TEOS para la formulación de los sistemas, para la síntesis de reacción de las nanoparticulas de sílice la podemos calcular de la siguiente manera:

Masa total de la solución: 100 g

Moles de TEOS:

$$\frac{1 \text{ mol TEOS}}{208,33 \text{ g TEOS}} \times (1 \text{ g TEOS}) = 0,00480 \text{ moles TEOS}$$

Moles de agua:

$$\frac{10 \text{ moles AGUA}}{1 \text{ mol TEOS}} \times (0,0048 \text{ moles TEOS}) = 0,0480 \text{ Moles AGUA}$$

La relación FASE ACUOSA: FASE ACEITE

FASE ACEITE

$$0,0048 \text{ Moles AGUA} \times \frac{18 \text{ g AGUA}}{1 \text{ mol AGUA}} \times \left( \frac{9 \text{ g ACEITE}}{1 \text{ g AGUA}} \right) = 7,776 \text{ g AGUA}$$

FASE ACUOSA

$$0,0048 \text{ Moles AGUA} \times \frac{18 \text{ g AGUA}}{1 \text{ mol AGUA}} = 0,86 \text{ g AGUA}$$

Para 100 g de solución total tenemos:

FASE ACUOSA

$$W_{ACUOSA} = 100 \text{ g sol} \times \left( \frac{0,086 \text{ g AGUA}}{(0,86 + 7,776) \text{ g sol}} \right) = 9,958 \text{ g}$$

FASE ACEITE

$$O_{ACEITE} = 100 \text{ g sol} \times \left( \frac{7,776 \text{ g ACEITE}}{(0,86 + 7,776) \text{ g sol}} \right) = 90,042 \text{ g}$$